

Coefficient d'absorption d'un système Peierls avec un gap fluctuatif

par

Alain Yao Kouadio

Mémoire présenté au Département de physique en vue de
l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.)

**Faculté des sciences
Université de Sherbrooke**

Sherbrooke, Québec, Canada, Novembre 1996



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-21778-7

*Je dédie ce mémoire à mon père
qui m'a toujours soutenu.*

Sommaire

Nous présentons dans ce mémoire, le calcul du coefficient d'absorption d'un composé de type Peierls en régime fluctuatif. Nous utilisons une méthode perturbative compatible avec la théorie du groupe de renormalisation à la Kadanoff-Wilson. Il s'agit de reformuler la formule de Kubo pour la conductivité en termes des fonctions de Green de Zubarev. La partie réelle de la conductivité étant, à un facteur près, égale au coefficient d'absorption, nous déduisons ce dernier de la nouvelle formulation de la formule de Kubo. Les calculs relèvent une absorption en-dessous du gap et un élargissement du pic lorsque la température augmente. Aux basses températures ($T < .25T_{CM}$), ce comportement est similaire à celui du spectre d'absorption (résultat expérimental) du KCP, un composé présentant une transition de Peierls. On explique ce comportement par les fluctuations du gap. Nous notons aussi dans nos résultats, une très forte absorption en-dessous du gap pour les températures au-dessus de $.25T_{CM}$. Nous pensons que la méthode perturbative utilisée introduit trop d'états dans le gap.

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de recherche Laurent Caron, pour sa très grande disponibilité et pour l'attention qu'il m'a accordé tout au long de mes travaux. Je le remercie surtout pour le sens de la rigueur qu'il m'a inculqué. Je remercie les collègues du département, Steve Allen, Benoît Dumoulin et Samuel Moukouri qui n'ont jamais ménagé leurs efforts pour m'expliquer les choses que je ne comprenais.

Je tiens à remercier Stanislas Akébouet qui m'a aidé à saisir ce mémoire.

Je voudrais de tout mon coeur, remercier mon ami Serge Charlebois qui m'a donné une formation intégrale en informatique, allant de l'utilisation des logiciels jusqu'à la programmation.

Je désire aussi remercier les membres du jury, messieurs David Sénéchal, Marcel Aubin et Claude Bourbonnais pour la lecture attentive de ce mémoire.

Je dois finalement souligner le soutien financier du Centre de recherche en physique du solide et du gouvernement ivoirien sans lesquels, ces travaux n'auraient pu être menés à terme.

Table des matières

Sommaire	i
Remerciements	ii
Table des matières	iii
Liste des figures et graphiques	vi
Introduction	1
Chapitre 1 Traitement champ moyen du système électron-phonon.	3
1.1 Hamiltonien d'une chaîne d'atomes.	3
1.2 Hamiltonien champ moyen d'une chaîne d'atomes.	7
1.3 Diagonalisation de l'hamiltonien des électrons.	8
1.4 Le gap d'énergie.	9
1.4 a) Calcul du gap d'énergie à température nulle.	10
1.4 b) Equation du gap à température finie.	12
Chapitre 2 Coefficient d'absorption pour une chaîne d'atomes parfaitement dimérisée.	15
2.1 Transition directe et Transition indirecte.	15
2.2 Calcul du coefficient d'absorption avec la règle d'or de Fermi.	16
2.2 a) Hamiltonien d'interaction électrons-photons.	17
2.2 b) Coefficient d'absorption à température nulle.	19

Table des matières

2.2 c)	Coefficient d'absorption à température finie.	22
2.3	Calcul du coefficient d'absorption par la formule de Kubo.	23
2.3 a)	Théorie de la réponse linéaire	23
2.3 b)	Coefficient d'absorption.	27

Chapitre 3 Les fonctions de Green de Zubarev. 32

3.1	Fonction de Green à une particule.	32
3.1 a)	Fonction de corrélation.	33
3.1 b)	Fonction de Green retardée et avancée.	36
3.1 c)	Equation du mouvement.	38
3.2	Fonction de Green pour une chaîne d'atomes dimérisée.	39
3.2 a)	Fonction de Green.	39
3.2 b)	Densité spectrale.	42
3.2 c)	Densité d'états.	43
3.3	Application de la fonction de Green au calcul du coefficient d'absorption d'une chaîne d'atomes dimérisée.	44
3.3 a)	Fonction de Green à deux particules et formule de Kubo.	44
3.3 b)	Coefficient d'absorption	46

Chapitre 4 Coefficient d'absorption d'un système Peierls avec un gap fluctuatif. 48

4.1	Intégrale fonctionnelle	49
4.1 a)	L'intégrale de chemin de Feynman.	49
4.1 b)	Formulation en intégrale fonctionnelle de la fonction de partition	52
4.2	Fonction de Green d'un système Peierls avec gap fluctuatif.	55
4.2 a)	Fonction de Green d'un système Peierls pour une configuration donnée du	

Liste des figures et graphiques

	paramètre d'ordre.	55
4.2 b)	Théorie de Ginzburg-Landau appliquée à la transition de Peierls.	58
4.2 c)	Forme explicite de la fonction de Green.	59
4.3	Densité spectrale et densité d'états	61
4.3 a)	Densité spectrale.	61
4.3 b)	Densité d'états.	62
4.4	Coefficient d'absorption d'un système Peierls avec un gap fluctuatif.	64
Conclusion		68
Annexe I Calcul de la densité d'état d'une chaîne dimérisée.		69
Bibliographie		71

Liste des figures et graphiques

1	Relation de dispersion d'un système électronique unidimensionnel dans le modèle tight-binding.	6
2	Relation de dispersion d'une chaîne d'atome parfaitement dimérisée.	10
3	Variation de l'énergie du gap en fonction de la température dans la théorie de champ moyen.	14
4	Coefficient d'absorption d'un système électron-phonon parfaitement dimérisé.	21
5	Densité d'états en régime fluctuatif pour différentes températures.	63
6	Coefficient d'absorption en régime fluctuatif pour différentes températures	66
7	Courbe expérimentale de la conductivité électrique du KCP(Br) à différentes températures.	67

Introduction

De par les énormes possibilités qu'ils offrent, notamment dans le domaine de la fabrication des matériaux électroniques [1], les composés quasi-unidimensionnels (composés présentant une forte anisotropie spatiale de la conductivité électrique) sont depuis ces dernières années l'objet d'intenses recherches. Récemment, des mesures de photoconductivité ont été faites au CRPS (centre de recherche en physique du solide) sur un composé organique (le (TMTSF)ClO₄) [2]. Puisque les expériences de photoconductivité se font au CRPS, nous nous sommes dit qu'il serait opportun d'élaborer des calculs relatifs à ce domaine. Dans nos calculs, nous nous sommes intéressés à l'aspect le plus important de la photoconductivité, à savoir l'absorption optique.

A très basse température, les composés quasi-unidimensionnels sont très instables. Dans certains de ces composés, il a été montré [3] que l'instabilité du gaz d'électrons quasi-unidimensionnel peut conduire à une modulation périodique du réseau à $2k_F$ et à l'ouverture d'un gap dans le spectre d'énergie électronique localisé à la surface de Fermi. La distortion du réseau conduit à un état d'onde de densité de charge. Cette transition de phase est connue sous le nom de transition de Peierls. Selon la largeur du gap, le conducteur devient soit un semiconducteur (cas que nous traiterons), soit un isolant. Dans l'état semiconducteur, l'on s'attendrait à ce que le gap soit parfaitement visible dans le spectre d'absorption optique. Cependant, des mesures effectuées sur le KCP(Br) [4] et certains polyacétylènes [5] ont montré une absorption optique à des fréquences en-dessous du gap. De plus, ces mesures ont montré que le pic d'absorption s'élargit lorsque la température augmente. De récentes mesures de photoluminescence et de diffusion Raman sur un métal halogène valence mixte (chaîne MX) [6] ont montré que les fluctuations du réseau pourraient être à l'origine de l'absorption optique en-dessous du gap et de la dépendance en température du spectre d'absorption.

Dans ce mémoire, nous calculerons le coefficient d'absorption d'un composé quasi-unidimensionnel présentant une transition de Peierls et ce, en régime fluctuatif.

L'approche utilisée pour le calcul du coefficient d'absorption est une approche perturbative compatible avec la théorie du groupe de renormalisation (à la Kadanoff-Wilson) développée par C.

Chapitre 1: Traitement champ moyen du système électron-phonon.

Bourbonnais et L. G. Caron [7] . Elle consiste en la reformulation de la formule de Kubo pour la conductivité (théorie de la réponse linéaire) en terme des fonctions de Green de Zubarev.

Le mémoire sera présenté de la façon suivante :

Après avoir fait au chapitre 1 un bref rappel des principaux résultats du traitement en champ moyen des composés quasi-unidimensionnels, nous les utiliserons au chapitre 2 pour le calcul du coefficient d'absorption du système électron-phonon parfaitement dimérisé à température nulle et à température finie. Ce calcul se fera de deux manières. Nous utiliserons dans un premier temps la règle d'or de Fermi et, dans un deuxième temps, la formule de Kubo pour la conductivité. Le chapitre trois sera consacré à une introduction aux fonctions de Green de Zubarev et à la reformulation de la formule de Kubo pour la conductivité en termes de celles-ci. Nous appliquerons cette nouvelle formulation au calcul du coefficient d'absorption d'un composé Peierls avec un gap parfait. Enfin, nous calculerons au chapitre 4, le coefficient d'absorption en régime fluctuatif en utilisant la nouvelle formulation de la formule de Kubo et le développement de Ginzburg-Landau, théorie qui décrit assez bien les fluctuations dans les phénomènes critiques. Nous comparerons ensuite nos résultats théoriques aux données expérimentales de certains composés Peierls tel que le KCP(Br).

Chapitre 1

Traitement champ moyen du système électron-phonon.

1.1 Hamiltonien d'une chaîne d'atomes.

Comme modèle de la transition de Peierls, nous allons utiliser une chaîne d'atomes. Nous traiterons le cas d'une bande demi-remplie, c'est-à-dire un système dans lequel il y a un électron par site. Cette chaîne d'atomes sera étudiée dans un formalisme approprié aux systèmes dans lesquels le nombre de particules est très grand. C'est le formalisme de la seconde quantification. Exprimons donc l'hamiltonien du système électron-phonon dans ce formalisme.

Soit \mathcal{H}_e l'hamiltonien d'un système électronique unidimensionnel. Dans la base des fonctions d'onde de Wannier ($\{w_l(r)\}$), l'hamiltonien \mathcal{H}_e s'écrit [8] :

$$\mathcal{H}_e = - \sum_{lm\sigma} t_{l,m} c_{l\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \quad (1.1)$$

où,

c_l^\dagger et c_l sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'électrons situés sur le site l .

$t_{l,m}$ représente l'amplitude de probabilité pour qu'un électron qui se trouve au site m , saute au site l . On a :

$$t_{lm} = - \int dr w_l^*(r) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(r) \right) w_m(r) \quad (1.2)$$

$t_{l,m}$ dépendant de la distance entre les sites l et m , on pourra écrire :

$$t_{l,m} = t(r_m - r_l) \quad (1.3)$$

r_m et r_l désignant respectivement les positions des électrons aux sites m et l .

Faisons un développement en série de $t_{l,m}$ autour d'une configuration d'équilibre $(r_m^0 - r_l^0)$. On a:

$$t_{l,m} = t(r_m^0 - r_l^0) + \left(\frac{d[t(r_m - r_l)]}{d(r_m - r_l)} \right)_{r_m - r_l = r_m^0 - r_l^0} [(r_m - r_l) - (r_m^0 - r_l^0)] + \mathcal{O}(r_m - r_l - r_m^0 + r_l^0)^2 \quad (1.4)$$

Posons:

$$\lambda = \frac{d[t(r_m - r_l)]}{d(r_m - r_l)} \quad (1.5)$$

Si ϕ_l et ϕ_m représentent respectivement les déplacements moléculaires aux sites l et m , \mathcal{H}_e devient :

$$\mathcal{H}_e = - \sum_{l\sigma} t_{l,l} c_{l\sigma}^\dagger c_{l\sigma} - \sum_{l \neq m \sigma} t_{l,m}^0 c_{l\sigma}^\dagger c_{m\sigma} - \sum_{l \neq m \sigma} \lambda (\phi_l - \phi_m) c_{l\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \quad (1.6)$$

où $t_{l,l}$ représente l'énergie au site l . Nous poserons $t_{l,l} = 0$.

Du fait de l'invariance par translation, $t_{l,l+1}^0$ est indépendant de l . On peut donc poser :

$$t_{l,l+1}^0 = t^0 \quad (1.7)$$

En nous limitant seulement aux premiers voisins, l'hamiltonien ci-dessus devient :

$$\mathcal{H}_e = - \sum_{l\sigma} t^0 (c_{l\sigma}^\dagger c_{l+1\sigma} + c_{l+1\sigma}^\dagger c_{l\sigma}) - \sum_{l\sigma} \lambda (\phi_l - \phi_{l+1}) (c_{l\sigma}^\dagger c_{l+1\sigma} + c_{l+1\sigma}^\dagger c_{l\sigma}) \quad (1.8)$$

Ajoutons à cet hamiltonien un terme représentant l'énergie des vibrations élastiques du réseau. Nous obtenons alors l'hamiltonien de type liaisons fortes (car on se limite seulement aux premiers voisins) du système électrons-phonons suivant :

$$\mathcal{H} = \sum_l \left[\frac{P_l^2}{2M} + \frac{1}{2} C (\phi_{l+1} - \phi_l)^2 \right] - \sum_{l\sigma} t^0 (c_{l\sigma}^\dagger c_{l+1\sigma} + c_{l+1\sigma}^\dagger c_{l\sigma}) - \sum_{l\sigma} \lambda (\phi_l - \phi_{l+1}) (c_{l\sigma}^\dagger c_{l+1\sigma} + c_{l+1\sigma}^\dagger c_{l\sigma}) \quad (1.9)$$

où C représente la constante d'élasticité.

P_l et M sont respectivement la quantité de mouvement et la masse de l'atome au site l .

En utilisant les transformées de Fourier des différents opérateurs qui interviennent dans l'expression ci-dessus, on obtient dans le formalisme de la seconde quantification, l'hamiltonien du système électrons-phonons suivant [9] :

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_q \omega(q) b_q^\dagger b_q + \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{qk\sigma} g(k, q) c_{k+q\sigma}^\dagger c_{k\sigma} [b_q + b_{-q}^\dagger] \quad (1.10)$$

où

$c_{k\sigma}^\dagger, c_{k\sigma}$: transformées de Fourier des opérateurs de création et d'annihilation d'électrons.

b_q^\dagger, b_q : opérateurs de création et d'annihilation de phonons.

L : longueur de la chaîne.

$\omega(q)$: fréquence des phonons.

ε_k : énergie d'un électron de vecteur d'onde \vec{k} .

Dans l'approximation de liaisons fortes (tight-binding), on montre que:

$$\varepsilon_k = -2t_0 \cos kr_0 \quad (1.11)$$

où

t_0 représente l'énergie de transfert d'un électron d'un site au site voisin. Deux sites voisins sont séparés par une distance r_0 appelée le pas du réseau. La figure 1 représente le spectre d'énergie.

$g(k, q)$ est une constante de couplage électron-phonon. Cette constante de couplage s'exprime de la façon suivante:

$$g(k, q) = 4i\lambda \left(\frac{\hbar}{2M\omega(q)} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \left(\left(k + \frac{q}{2} \right) r_0 \right) \sin \left(\frac{q}{2} r_0 \right) \quad (1.12)$$

Nous remarquons ici, la dépendance de $g(k, q)$ en q et k . Cependant, les vecteurs d'onde qui nous

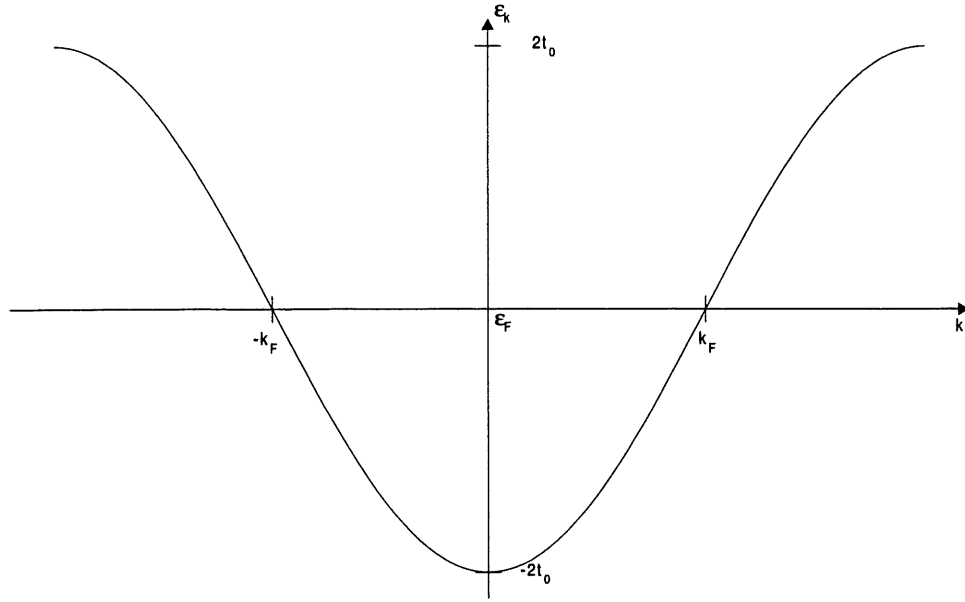


Figure 1 : Relation de dispersion d'un système électronique unidimensionnel dans le modèle tight-binding.

intéressent sont tels que $|k| \simeq k_F = \frac{\pi}{2r_0}$ et $|q| \simeq 2k_F$. Dans cette limite, $g(k, q)$ dépend maintenant du signe de k .

Posons $g = 4\lambda \left(\frac{\hbar}{2M\omega(2k_F)} \right)^{\frac{1}{2}} U(2k_F)$; on a alors :

$$g(k) \simeq ig \operatorname{sgn}(k) \quad (1.13)$$

L'hamiltonien 1.10 devient:

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_q \hbar\omega(q) b_q^\dagger b_q + \frac{ig}{\sqrt{L}} \sum_{qk\sigma} \operatorname{sgn}(k) c_{k+q\sigma}^\dagger c_{k\sigma} [b_q + b_{-q}^\dagger] \quad (1.14)$$

Appliquons la transformation canonique suivante sur cet hamiltonien.

pour $k < 0$

$$c_{k\sigma} \rightarrow ic_{k\sigma} \quad (1.15)$$

$$c_{k\sigma}^\dagger \rightarrow -ic_{k\sigma}^\dagger$$

On se rend alors compte que celui-ci est équivalent à l'hamiltonien suivant:

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_q \omega(q) b_q^\dagger b_q + \frac{|g|}{\sqrt{L}} \sum_{qk\sigma} c_{k+q\sigma}^\dagger c_{k\sigma} [b_q + b_{-q}^\dagger] \quad (1.16)$$

Mentionnons que ceci est une approximation. Elle n'est vraie que si et seulement si $q=\pi$.

Le signe de g n'étant pas important, nous avons choisi d'utiliser $|g|$.

1.2 Hamiltonien champ moyen d'une chaîne d'atomes.

Comme nous l'avons dit en introduction, la déformation du réseau via les interactions électrons-phonons résulte en une modification de la densité d'états électroniques. De plus, les états de phonons de vecteur d'onde $|\vec{q}| = 2k_F$ sont macroscopiquement occupés. Le traitement champ moyen néglige toutes les fluctuations autour du vecteur d'onde \vec{q} tel que $|\vec{q}| = 2k_F$, de même que les autres modes non macroscopiquement occupés. Dans cette optique, l'hamiltonien du système est alors :

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \hbar\omega_{2k_F} b_{2k_F}^\dagger b_{2k_F} + \frac{|g|}{\sqrt{L}} \sum_{k\sigma} [c_{k+2k_F}^\dagger c_{k\sigma} b_{2k_F} + c_{k+2k_F}^\dagger c_{k\sigma} b_{2k_F}^\dagger] \quad (1.17)$$

L'approximation champ moyen que nous allons faire est la suivante : nous traiterons le système comme si, d'un côté, les électrons étaient soumis à un champ moyen de phonons, et de l'autre côté, les phonons étaient soumis à un champ moyen d'électrons. L'hamiltonien devient donc la somme d'un terme purement électronique (\mathcal{H}_e), et d'un terme purement phononique (\mathcal{H}_{ph}).

On a :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ph} + cste \quad (1.18)$$

avec,

$$\mathcal{H}_e = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{|g|}{\sqrt{L}} \sum_{k\sigma} [c_{k+2k_F}^\dagger c_{k\sigma} \langle b_{2k_F} \rangle + c_{k+2k_F}^\dagger c_{k\sigma} \langle b_{2k_F}^\dagger \rangle] \quad (1.19)$$

et

$$\mathcal{H}_{ph} = \hbar\omega_{2k_F} b_{2k_F}^\dagger b_{2k_F} + \frac{|g|}{\sqrt{L}} \sum_{k\sigma} \langle c_{k+2k_F}^\dagger c_{k\sigma} \rangle [b_{2k_F} + b_{2k_F}^\dagger] \quad (1.20)$$

1.3 Diagonalisation de l'hamiltonien des électrons.

Dans le système électrons-phonons, la question est de savoir quels sont les états propres des électrons et des phonons et quelles sont les énergies associées à ces états propres. La diagonalisation de l'hamiltonien nous permet de trouver ces états et valeurs propres.

Regardons tout d'abord l'hamiltonien phononique dans lequel nous posons :

$$\delta = \sum_{k\sigma} \langle c_{k+2k_F}^\dagger c_{k\sigma} \rangle \quad (1.21)$$

on aura donc :

$$\mathcal{H}_{ph} = \hbar\omega_{2k_F} b_{2k_F}^\dagger b_{2k_F} + \frac{|g|}{\sqrt{L}} \delta \left[b_{2k_F} + b_{2k_F}^\dagger \right] \quad (1.22)$$

Nous remarquons que, l'hamiltonien ci-dessus a la configuration de celui d'un oscillateur harmonique placé dans un champ. On démontre aisément que ces états propres sont des états cohérents décrits par [10] :

$$|\eta\rangle = e^{-\eta(b_{2k_F} + b_{2k_F}^\dagger)} |0\rangle \quad (1.23)$$

avec,

$$\eta = \frac{|g|}{\sqrt{L}} \frac{\delta}{\hbar\omega_{2k_F}} \quad (1.24)$$

De par la définition des états cohérents on a:

$$\langle b_{2k_F} \rangle = \langle b_{2k_F}^\dagger \rangle^* = \langle \eta | b_{2k_F} | \eta \rangle = -\eta = -\frac{|g|}{\sqrt{L}} \frac{\delta}{\hbar\omega_{2k_F}} \quad (1.25)$$

λ a été choisi réel.

En substituant dans l'équation 1.19, $\langle b_{2k_F} \rangle$ et $\langle b_{2k_F}^\dagger \rangle$ par leur valeur 1.25, on obtient :

$$\mathcal{H}_e = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \Delta \sum_{k\sigma} c_{k+2k_F}^\dagger c_{k\sigma} \quad (1.26)$$

où

$$\Delta = \frac{2|g|}{\sqrt{L}} \langle b_{2k_F} \rangle \quad (\text{nous l'avons choisi réel en prenant } g = |g|). \quad (1.27)$$

Ecrit sous une forme matricielle, l'hamiltonien électronique devient :

$$\mathcal{H}_e = \sum_{\frac{-\pi}{2r_0} \leq k' \leq \frac{\pi}{2r_0}} \left(c_{k'\sigma}^\dagger c_{k'+2k_F\sigma}^\dagger \right) \begin{pmatrix} \varepsilon_{k'} & \Delta \\ \Delta & \varepsilon_{k'+2k_F} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k'\sigma} \\ c_{k'+2k_F\sigma} \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

En utilisant $\varepsilon_{k'+2k_F} = -\varepsilon_{k'}$, la diagonalisation de la matrice ci-dessus, nous donne les valeurs propres de l'hamiltonien électronique qui sont :

$$E_{(k')}^- = -\sqrt{\varepsilon_{k'}^2 + \Delta^2}; \quad E_{(k')}^+ = \sqrt{\varepsilon_{k'}^2 + \Delta^2} \quad (1.29)$$

Si on note $\alpha_{k'}^{(-)\dagger}$, $\alpha_{k'}^{(-)}$, $\alpha_{k'}^{(+)\dagger}$, $\alpha_{k'}^{(+)}$ les nouveaux opérateurs de création et d'annihilation, pour notre bande demi-remplie, l'hamiltonien électronique devient alors :

$$\mathcal{H}_e = \sum_{k'\sigma} E^-(k') \alpha_{k'\sigma}^{(-)\dagger} \alpha_{k'\sigma}^{(-)} + E^+(k') \alpha_{k'\sigma}^{(+)\dagger} \alpha_{k'\sigma}^{(+)} \quad (1.30)$$

où $\frac{-\pi}{2r_0} \leq k' \leq \frac{\pi}{2r_0}$

L'hamiltonien ci-dessus représente celui d'un ensemble d'électrons indépendants placés dans un champ moyen de phonons. Les opérateurs de création et d'annihilation $\alpha_{k'}^{(-)}$, $\alpha_{k'}^{(+)}$, $\alpha_{k'}^{(-)\dagger}$, $\alpha_{k'}^{(+)\dagger}$ représentent les deux combinaisons électrons-phonons possibles. La figure 2 représente le spectre d'énergie de ces quasi-particules ou si on veut, des électrons placés dans un champ moyen de phonons.

1.4 Le gap d'énergie.

La relation de dispersion de la figure 2 nous montre que, dans le système dimérisé, il y a une bande de largeur 2Δ dans laquelle il n'y a pas d'états électroniques. C'est une conséquence de la transition de Peierls qui produit l'ouverture d'un gap d'énergie appelé gap de Peierls.

Dans cette section, nous nous intéressons au calcul du gap à température nulle et à température finie.

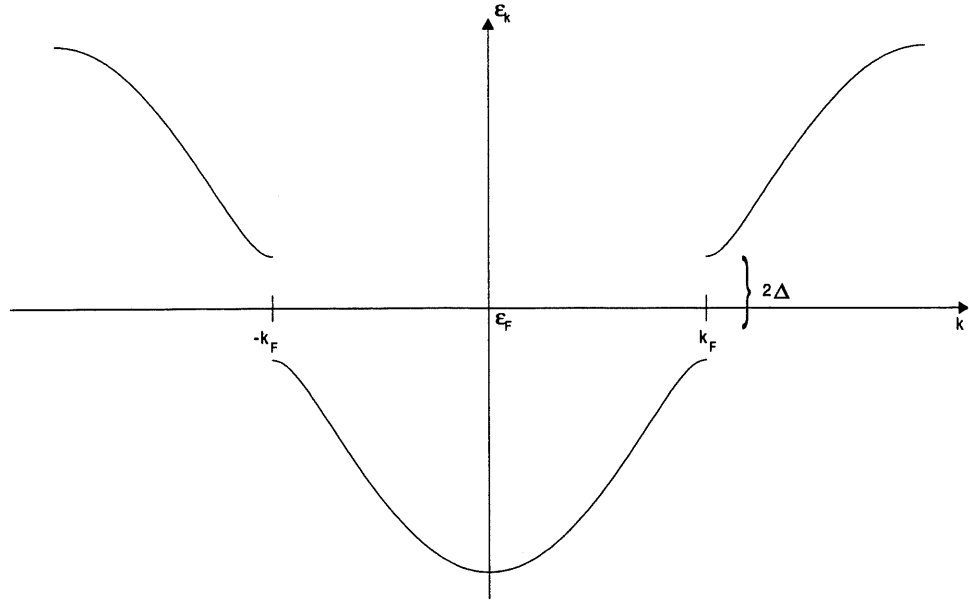


Figure 2 : Relation de dispersion d'une chaîne d'atomes parfaitement dimérisée. Ouverture d'un gap de largeur 2Δ à $\pm k_F$ du à la modulation du réseau.

1.4 a) Calcul du gap d'énergie à température nulle.

Des équations 1.25 et 1.27, nous avons :

$$\Delta = \frac{-2|g|^2}{\hbar\omega_{2k_F}L} \sum_{k\sigma} \langle c_{k+2k_F\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle \quad (1.31)$$

Nous avons défini plus haut $\alpha_k^{(-)}$ et $\alpha_k^{(+)}$ comme étant les nouveaux opérateurs qui décrivent les électrons dans le système dimérisé. Ecrivons les en fonctions des anciens opérateurs ($c_{k'\sigma}$, $c_{k'+2k_F\sigma}$) en utilisant la transformation canonique suivante :

$$\begin{aligned} \alpha_{k'\sigma}^{(-)} &= A c_{k'\sigma} + B c_{k'+2k_F\sigma} \\ \alpha_{k'\sigma}^{(+)} &= B^* c_{k'\sigma} - A^* c_{k'+2k_F\sigma} \end{aligned} \quad (1.32)$$

où $-\frac{\pi}{2r_0} \leq k' \leq \frac{\pi}{2r_0}$.

D'après la transformation canonique ci-dessus, on a :

$$\begin{aligned} c_{k'\sigma} &= A^* \alpha_{k'\sigma}^{(-)} + B \alpha_{k'\sigma}^{(+)} \\ c_{k'+2k_F} &= B^* \alpha_{k'\sigma}^{(-)} - A \alpha_{k'\sigma}^{(+)} \end{aligned} \quad (1.33)$$

A et B représentent les coefficients d'un vecteur propre de l'hamiltonien électronique. A et B sont réels de par le choix de Δ réel.

$$\text{On a: } |A|^2 + |B|^2 = 1$$

La résolution de l'équation aux valeurs propres,

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{k'\sigma} & \Delta \\ \Delta & \varepsilon_{k'+2k_F\sigma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = E^-(k') \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \quad (1.34)$$

nous donne, en utilisant $\varepsilon_{k'+2k_F} = -\varepsilon_{k'}$:

$$A = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + (E_{k'}^- - \varepsilon_{k'})^2}} \text{ et } B = \frac{E_{k'}^- - \varepsilon_{k'}}{\sqrt{\Delta^2 + (E_{k'}^- - \varepsilon_{k'})^2}} \quad (1.35)$$

Notons que: si $k'=0$, et $\Delta \rightarrow 0$, on a bien $|A|=1$ et $B=0$. Par contre lorsque $k'=\frac{\pi}{2r_0}$, on a bien $|A|=|B|=\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Calculons maintenant la valeur moyenne qui apparait dans l'équation 1.31 en utilisant 1.33 et 1.35.

Sachant que :

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{k'\sigma}^{(+)\dagger} \alpha_{k'\sigma}^{(-)} \rangle &= 0 \\ \langle \alpha_{k'\sigma}^{(-)\dagger} \alpha_{k'\sigma}^{(+)} \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (1.36)$$

nous avons :

$$\therefore \sum_{k\sigma} \langle c_{k+2k_F\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle = 2 \sum_{k'\sigma} A B \langle \alpha_{k'\sigma}^{(-)\dagger} \alpha_{k'\sigma}^{(-)} \rangle = - \sum_{k'\sigma} \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon_{k'}^2 + \Delta^2}} = -\frac{1}{2} \sum_{k\sigma} \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta^2}} \quad (1.37)$$

Notons qu'à $T=0$ on a $\langle \alpha_{k'\sigma}^{(-)\dagger} \alpha_{k'\sigma}^{(-)} \rangle = 1$, $\langle \alpha_{k'\sigma}^{(+)\dagger} \alpha_{k'\sigma}^{(+)} \rangle = 0$ pour la bande à demi-remplie.

Nous obtenons donc l'équation d'auto-cohérence du gap :

$$\Delta = \frac{|g|^2}{\hbar\omega_{2k_f} L} \sum_{k\sigma} \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta^2}} \quad (1.38)$$

La transformation de la somme sur k en une intégrale sur les énergies nous donne :

$$\Delta = \frac{|g|^2}{\hbar\omega_{2k_f} L} \int_{-2t_0}^{+2t_0} d\varepsilon G(\varepsilon) \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta^2}} \quad (1.39)$$

où $G(\varepsilon) = \frac{2L}{\pi r_0} [4t_0^2 - \varepsilon^2]^{-\frac{1}{2}}$ est la densité d'états d'une bande en liaisons fortes.

En négligeant les variations de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi, $G(\varepsilon) = G(\varepsilon_F)$, l'équation du gap devient alors :

$$\Delta = E_0 / \sinh \left(\frac{\hbar\omega_{2k_f} L}{2 |g|^2 G(\varepsilon_F)} \right) \text{ avec } E_0 = 2t_0 \quad (1.40)$$

En posant :

$$\tilde{g} = \frac{2 |g|^2 G(\varepsilon_F)}{\hbar\omega_{2k_f} L} \quad (1.41)$$

on obtient

$$\Delta = 2E_0 e^{-\frac{1}{\tilde{g}}} \quad (1.42)$$

On reconnait ici l'expression approximative du gap champ moyen, à $T = 0$.

1.4 b) Equation du gap à température finie.

Dans cette section, nous chercherons à établir la variation du gap (paramètre d'ordre de la transition de Peierls) en fonction de la température.

Partons de l'équation suivante du gap :

$$\Delta = \frac{-2 |g|^2}{\hbar\omega_{2k_f} L} \sum_{k\sigma} \langle c_{k+2k_f \sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle \quad (1.43)$$

D'après la transformation canonique 1.33, on a

$$\sum_k \langle c_{k+2k_F\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle = 2AB \sum_{k'} \langle n_{k'\sigma}^{\alpha(-)} \rangle - 2AB \sum_{k'} \langle n_{k'\sigma}^{\alpha(+)} \rangle \quad (1.44)$$

où $n_{k'\sigma}^{\alpha(-)} = \alpha_{k'\sigma}^{(-)\dagger} \alpha_{k'\sigma}^{(-)}$ et $n_{k'\sigma}^{\alpha(+)} = \alpha_{k'\sigma}^{(+)\dagger} \alpha_{k'\sigma}^{(+)}$ représentent respectivement le nombre de particules dans la bande d'énergie $E^-(\vec{k})$ dans l'état $(k\sigma)$ et le nombre de particules dans la bande d'énergie $E^+(\vec{k})$.

Sachant que :

$$\langle n_{k'\sigma} \rangle = \text{Tr}(D n_{k'\sigma}), \text{ D étant l'opérateur densité,}$$

pour une bande demi-remplie, on a :

$$\langle n_{k'\sigma}^{\alpha(-),\alpha(+)} \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta E_{(k)}^{(-), (+)}}} \quad (1.45)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B étant la constante de Boltzmann.

On obtient alors :

$$\sum_{k\sigma} \langle c_{k+2k_F\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle = - \sum_{k\sigma} \frac{\Delta \tanh \left[\frac{\beta}{2} \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2} \right]}{2 \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2}} \quad (1.46)$$

Le passage de la somme sur k à une intégrale sur les énergies nous donne :

$$1 = \frac{|g|^2}{\hbar \omega_{2k_F} L} \int_{-2t_0}^{+2t_0} \frac{\tanh \left[\frac{\beta}{2} \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2} \right]}{\sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2}} G(\epsilon) d\epsilon \quad (1.47)$$

C'est l'équation du gap en température.

La figure 3 représente l'évolution du gap en fonction de la température.

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, il est possible de suivre l'évolution d'une transition de phase à l'aide d'une grandeur physique appropriée qu'on appelle le paramètre d'ordre. Dans le cas de la transition de Peierls, c'est le gap qui joue ce rôle. En analysant la figure 3, nous voyons que le gap part d'une valeur Δ_0 lorsque la température est nulle, et décroît jusqu'à zéro

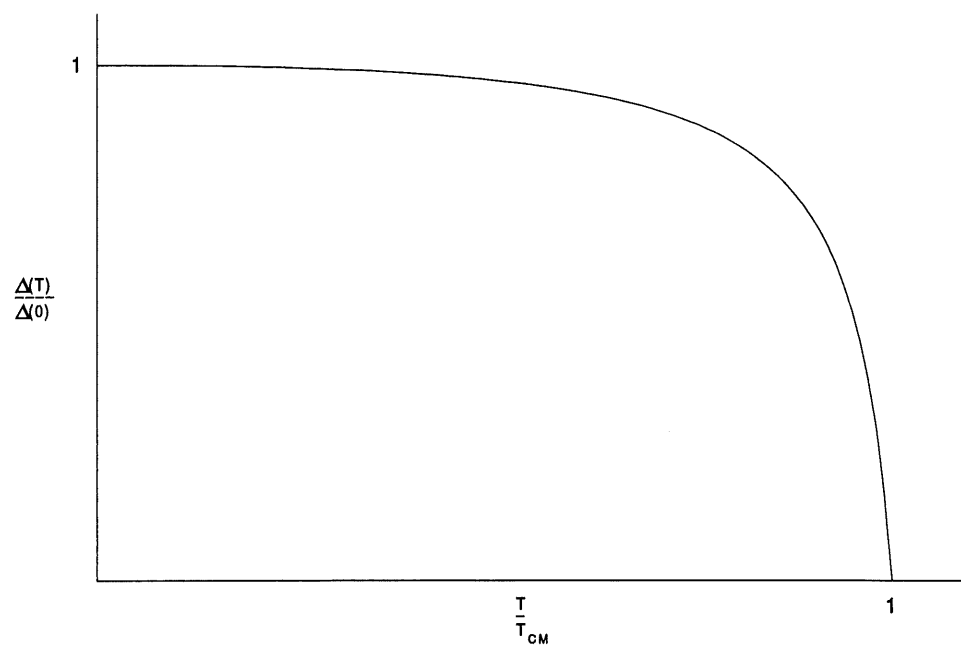


Figure 3 : Variation de l'énergie du gap en fonction de la température dans la théorie de champ moyen.

pour $\frac{T}{T_c} = 1$, T_c étant la température critique.

Chapitre 2

Coefficient d'absorption pour une chaîne d'atomes parfaitement dimérisée.

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la dimérisation du réseau a pour conséquence l'ouverture d'un gap. Dans le cas commensurable, selon la largeur du gap, le composé qui a subi la dimérisation devient soit un semiconducteur, soit un isolant. Lorsqu'un semiconducteur est soumis à une irradiation électromagnétique, les électrons peuvent être excités depuis la bande de valence vers la bande de conduction par l'absorption des photons. Cette absorption n'est possible que si l'énergie des photons est supérieure à la largeur du gap d'énergie.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au coefficient d'absorption des photons par les électrons de la chaîne d'atomes parfaitement dimérisée. Deux méthodes seront utilisées pour le calcul du coefficient d'absorption, à savoir: une méthode utilisant la règle d'or de Fermi, et l'autre utilisant la formule de Kubo en théorie de la réponse linéaire. Dans chacun de ces cas, nous effectuerons un calcul en température et un autre à température nulle.

2.1 Transition directe et Transition indirecte.

Lors du processus d'absorption, l'électron de vecteur d'onde \vec{k}_v dans la bande de valence, se retrouve dans la bande de conduction avec un vecteur d'onde \vec{k}_c . Si \vec{K} représente le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique, la conservation de la quantité de mouvement impose :

$$\vec{k}_c = \vec{k}_v + \vec{K} \quad (2.1)$$

A l'échelle de la zone de Brillouin, le vecteur d'onde \vec{K} possède un module très petit. En effet, la longueur d'onde de la lumière telle que $\hbar\omega \sim 2\Delta$ (gap d'énergie), est environ 10^4 fois plus grande que le pas du réseau cristallin. On peut donc négliger \vec{K} . La relation de conservation de vecteur

d'onde devient alors :

$$\vec{k}_c \approx \vec{k}_v \quad (2.2)$$

Dans le déroulement de ce processus, deux cas peuvent se produire :

Si les extrémums des bandes de valence et de conduction sont situés au même point dans l'espace \vec{k} , ce qui est notre cas (voir figure 2), la transition se fait de façon directe. On parle alors de transition directe. Les calculs qui seront développés ultérieurement supposeront donc une transition directe. A l'opposé de cette transition, il y a la transition indirecte. Il arrive souvent que les extrémums des bandes de valences et de conduction ne soient pas au même point dans l'espace \vec{k} . Dans ces conditions, le passage de \vec{k}_v à \vec{k}_c nécessite l'assistance d'un phonon. Par exemple, l'électron absorbe le photon et se retrouve dans un état \vec{k}_i intermédiaire. De cet état, il absorbe ou émet un phonon, ce qui lui permet de se retrouver dans l'état \vec{k}_c . Nous ne traitons pas de ce cas particulier.

2.2 Calcul du coefficient d'absorption avec la règle d'or de Fermi.

Au cours du processus d'absorption, un électron dans l'état initial $|i\rangle$ d'énergie E_i , transite vers un état final $|f\rangle$ d'énergie E_f par absorption d'un photon. Le taux de cette transition nous est donné par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.3)$$

où \mathcal{H}_{int} représente l'hamiltonien d'interaction électron-photon.

Supposons un échantillon de surface S et d'épaisseur L . Lorsque cet échantillon est irradié par une onde électromagnétique, le coefficient d'absorption est :

$$\alpha = \frac{\Gamma_{abs}}{\left(\frac{n}{V}c\right)\Omega} \quad \text{où } \Omega = SL \text{ est le volume de l'échantillon} \quad (2.4)$$

où, $\frac{n}{V}$ représente la densité de photons incidents; c , la vitesse de la lumière et Γ_{abs} , la probabilité de transition totale de l'échantillon.

$$\Gamma_{abs} = \sum_{i,f} \Gamma_{i \rightarrow f} \quad (2.5)$$

Les indices i et f désignent respectivement l'état occupé et l'état inoccupé.

Des équations 2.3 et 2.4 on déduit la formulation générale du coefficient d'absorption avec la règle d'or de Fermi :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V}{nc\Omega} \sum_{i,f} |\langle f | \mathcal{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.6)$$

2.2 a) Hamiltonien d'interaction électrons-photons.

En seconde quantification, le potentiel vecteur s'exprime comme :

$$A(\vec{r}) = \frac{c}{\sqrt{V}} \sum_{j,\vec{K}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega}} \left\{ a_{j,\vec{K}} \vec{e}_{j,\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} + a_{j,\vec{K}}^\dagger \vec{e}_{j,\vec{K}}^* e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} \right\} \quad (2.7)$$

où

$a_{j,\vec{K}}$ et $a_{j,\vec{K}}^\dagger$ représentent respectivement les opérateurs d'annihilation et de création d'un photon de vecteur d'onde \vec{K} et de polarisation $\vec{e}_{j,\vec{K}}$.

L'hamiltonien d'un ensemble de particules en interaction avec une onde électromagnétique est :

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_i \frac{\left[\vec{P}_i - \frac{e}{c} \vec{A}(r_i, t) \right]^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \quad (2.8)$$

où,

$V(r, t)$: désigne l'énergie potentielle de la particule.

Si on développe le carré apparaissant dans l'hamiltonien ci-dessus, il vient :

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2m} - \frac{e}{2mc} \sum_i \left(\vec{P} \cdot \vec{A}(r_i, t) + \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{P} \right) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(\vec{r}_i, t) \quad (2.9)$$

Dans la jauge transverse où nous avons :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \Rightarrow [\vec{P} \cdot \vec{A}] = 0 \quad (2.10)$$

on a alors :

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2m} - \frac{e}{mc} \sum_i \vec{P}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(\vec{r}_i, t) \quad (2.11)$$

En première quantification, l'hamiltonien d'interaction entre le champ électromagnétique et les particules s'exprime donc par :

$$\mathcal{H}_{int} = -\frac{e}{mc} \sum_i \vec{P}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) \quad (2.12)$$

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le formalisme approprié au type de système comme celui qu'on étudie est la seconde quantification. Nous allons donc exprimer l'hamiltonien d'interaction en seconde quantification. Nous connaissons déjà la formulation en seconde quantification du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}_i, t)$. Etant donné que la longueur d'onde des photons a été supposée infinie (par rapport aux longueurs d'ondes des électrons), nous négligeons la dépendance spatiale du potentiel vecteur. Il nous reste donc à exprimer l'opérateur quantité de mouvement P_i pour un système homogène en seconde quantification, qui est :

$$P = -\frac{\hbar}{i} \int dx \psi^\dagger(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \quad (2.13)$$

où,

$\psi^\dagger(x)$ et $\psi(x)$ sont respectivement, les opérateurs de création et d'annihilation des électrons que l'on peut exprimer à l'aide des fonctions d'onde de la base de Wannier ($\{w_i(x)\}$) par :

$$\psi(x) = \sum_{i\sigma} c_{i\sigma} w_i(x), \quad \psi^\dagger(x) = \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger w_i^*(x) \quad (2.14)$$

Dans cette base, l'opérateur quantité de mouvement devient alors :

$$P = -\frac{\hbar}{i} \sum_{ij\sigma} P_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \quad (2.15)$$

avec,

$$P_{ij} = \int dx w_i^*(x) \frac{\partial}{\partial x} w_j(x) = -P_{ji}^* \quad (2.16)$$

Nous supposons P_{ij} réel (ce qui revient à supposer une bande isolée formée d'une orbitale moléculaire non dégénérée).

Dans l'approximation liaisons fortes (on se limite aux premiers voisins), et si on se place dans l'espace des \vec{k} , on a alors :

$$P = -2\hbar\gamma \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin(kr_0) \quad (2.17)$$

où on a posé $\gamma = P_{i,i+1}$

On déduit des équation (2.7) et (2.17), l'expression de l'hamiltonien d'interaction électrons-photons en seconde quantification que nous utiliserons :

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{2e\hbar}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega}} \gamma \sum_{k\sigma} \left\{ c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} a + c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} a^\dagger \right\} \sin(kr_0) \quad (2.18)$$

2.2 b) Coefficient d'absorption à température nulle.

Dans cette section, nous allons considérer le système $\{radiation + matière\}$ dans sa globalité. De cette façon, les états finaux et initiaux qui apparaissent dans la formule de la règle d'or de Fermi (2.3), sont des produits tensoriels d'états représentant la matière et la radiation.

On a :

$|I\rangle = |i, n\rangle$ état initial du système $\{radiation + matière\}$, où $|n\rangle$ est l'état de la radiation avec (n) photons et $|i\rangle$ l'état initial de l'électron.

$|F\rangle = |f, n-1\rangle$. Après absorption d'un photon, l'électron se retrouve dans l'état final $|f\rangle$, et l'état de la radiation est celui qui contient $(n-1)$ photons.

L'élément de matrice qui apparaît dans la règle d'or de Fermi sera donc calculé sur les états $|I\rangle$ et

$|F\rangle$. Selon (2.18), on a :

$$\langle F | \mathcal{H}_{int} | I \rangle = \langle f, n-1 | \mathcal{H}_{int} | i, n \rangle = \xi \sqrt{n} \sum_{k\sigma} \langle f | c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin(kr_0) | i \rangle \quad (2.19)$$

avec :

$$\xi = \frac{2e\hbar}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega}} \gamma \quad (2.20)$$

Nous nous intéressons aux transitions entre la bande $\alpha^{(-)}$ et la bande $\alpha^{(+)}$. Nous allons calculer dans un premier temps, l'élément de matrice $\langle f | c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} | i \rangle$ entre un état de spin quelconque $|k'_{\alpha^{(-)}}\rangle$ de la bande $\alpha^{(-)}$ et un état de même spin $|k'_{\alpha^{(+)}}\rangle$ de la bande $\alpha^{(+)}$. En utilisant (1.33), on a :

$$\langle k'_{\alpha^{(+)}} | \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin(kr_0) | k'_{\alpha^{(-)}} \rangle = 2AB \sin(k'r_0) \quad (2.21)$$

D'où :

$$\langle F | \mathcal{H}_{int} | I \rangle = \xi \sqrt{n} 2AB \sin(k'r_0) \quad (2.22)$$

En sommant sur tous les états initiaux $\vec{k}_{\alpha^{(-)}}$ de la bande $\alpha^{(-)}$ et tous les états finaux $\vec{k}_{\alpha^{(+)}}$ de la bande $\alpha^{(+)}$, le taux d'absorption total sur une chaîne est :

$$\Gamma_{abs} = \frac{64\pi^2\hbar^2}{V\omega} \left(\frac{e}{m}\right)^2 n\gamma^2 \sum_{k'\sigma} (AB)^2 \sin^2(k'r_0) \delta(E_{k'}^{\alpha^{(-)}} - E_{k'}^{\alpha^{(+)}} - \hbar\omega) \quad (2.23)$$

Des équations 1.35, 2.4 on déduit le coefficient d'absorption en multipliant le taux d'absorption ci-dessus par le nombre de chaînes N .

$$\alpha(\omega) = \frac{64\pi^2\hbar^2 N}{\omega cSL} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \gamma^2 \sum_{k'\sigma} \frac{1}{4} \frac{\Delta^2}{\varepsilon_k^2 + \Delta^2} \delta(2\sqrt{\varepsilon_{k'}^2 + \Delta^2} - \hbar\omega) \quad (2.24)$$

où on a posé $|\sin(k'r_0)| \approx |\sin(k_F r_0)| = 1$ (on fera souvent cette approximation par la suite).

En passant de la somme sur k' à une intégrale sur k' et en utilisant la relation :

$$\delta(g(k')) = \sum_j \frac{1}{|g'(k'_j)|} \delta(k' - k'_j) \quad (2.25)$$

où $g(k')$ est une fonction quelconque de k' , $g'(k')$ sa dérivée par rapport à k' et k'_j les racines de

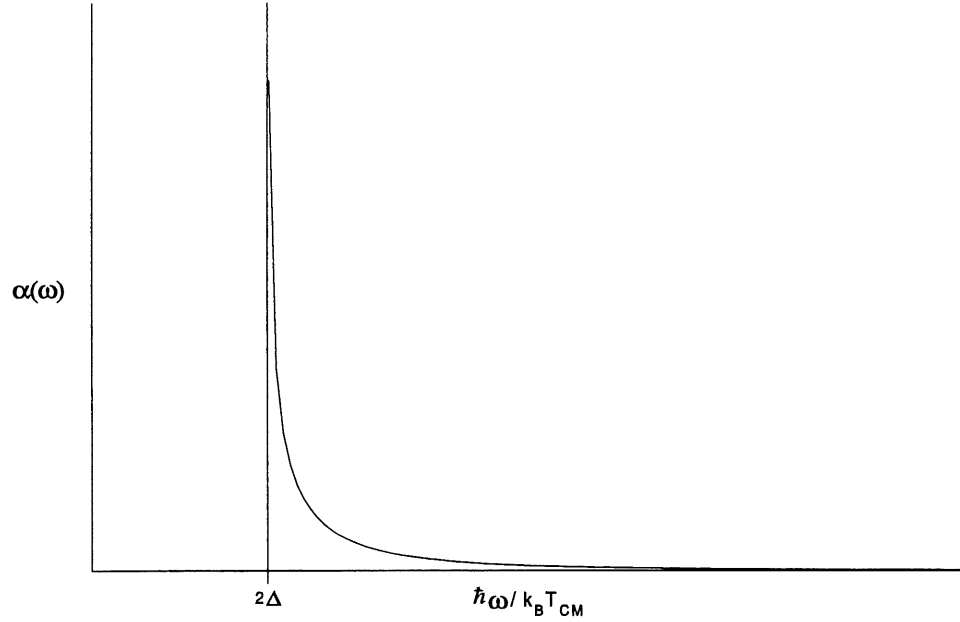


Figure 4 : Coefficient d'absorption d'un système électron-phonon parfaitement dimérisé (normalisé à $2\Delta_0$).

$g'(k')$.

on obtient la forme définitive du coefficient d'absorption qui est :

$$\alpha(\omega) = \frac{16\pi\hbar^2}{V_F c(\frac{S}{N})} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \gamma^2 \left(\frac{2\Delta}{\hbar\omega}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - (2\Delta)^2}} \quad (\hbar\omega \gg 2\Delta) \quad (2.26)$$

où v_F est la vitesse de Fermi; $v_F = \hbar^{-1} 2t_0 r_0$.

A l'analyse du graphe du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons (fig 4), on se rend compte que l'absorption a lieu seulement lorsque l'énergie des photons est supérieure à 2Δ . Ceci était prévisible dans la mesure où la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction requiert l'absorption d'un photon dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande, c'est-à-dire 2Δ . La divergence observée sur le graphique est le fait de la densité d'états conjointe. En effet, nous avons une singularité en $\left((\hbar\omega)^2 - (2\Delta)^2\right)^{-\frac{1}{2}}$ dans l'expression de la densité d'états, singularité qui d'ailleurs apparaît dans la formule ci-dessus du coefficient d'absorption.

Comme nous allons le voir au chapitre 4, le pic observé aura tendance à s'élargir à cause des fluc-

tuations. Outre les fluctuations, le désordre cristallin [11] et le couplage interchaîne [12] sont aussi responsables d'un élargissement du pic.

2.2 c) Coefficient d'absorption à température finie.

En température non nulle, on pourrait croire que le taux d'absorption nous est donné par la règle d'or de Fermi généralisée:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle F | \mathcal{H}_{int} | I \rangle|^2 (1 - f(E_f)) f(E_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.27)$$

où,

$f(E_f)$ et $f(E_i)$ représentent respectivement les fonctions de Fermi-Dirac associées à l'état final $|f\rangle$ et à l'état initial $|i\rangle$ de l'électron qui subit le processus d'absorption. Elles définissent respectivement, les probabilités d'occupation de l'état final $|f\rangle$ et de l'état initial $|i\rangle$; par conséquent, la quantité $(1 - f(E_f))$ désigne la probabilité pour que l'état final soit vide. Ces fonctions sont exprimées de la façon suivante :

$$f(E_{f,i}) = \frac{1}{e^{\beta(E_{f,i} - \mu)} + 1} \quad (2.28)$$

où

μ représente le potentiel chimique.

Pour une bande demi-remplie on a $\mu = 0$, et les fonctions de Fermi-Dirac deviennent alors :

$$f(E_{f,i}) = \frac{1}{e^{\beta(E_{f,i})} + 1} \quad (2.29)$$

Puisque notre étude porte sur les transitions directes, l'énergie de l'état initial et celle de l'état final de l'électron subissant la transition situées de part et d'autre du niveau de Fermi, sont reliées par un "changement de signe, à savoir :

$$E_f = -E_i \quad (2.30)$$

Les fonctions de Fermi-Dirac associées à ces états ont donc la propriété suivante :

$$f(E_i) = 1 - f(E_f) \quad (2.31)$$

Le taux d'absorption à température non nulle devient donc:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle F | \mathcal{H}_{int} | I \rangle|^2 [f(E_i)]^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.32)$$

En utilisant les résultats du paragraphe (1.2) le taux de transition serait alors :

$$\begin{aligned} \Gamma_{abs} = & \frac{64\pi^2 \hbar^2 N}{\omega c S L} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \gamma^2 N \\ & \times \sum_{k'\sigma} \frac{1}{4} \frac{\Delta^2}{(\varepsilon_{k'}^2 + \Delta^2)} \frac{1}{\left[1 + e^{-\beta\sqrt{\varepsilon_{k'}^2 + \Delta^2}}\right]^2} \delta\left(2\sqrt{\varepsilon_{k'}^2 + \Delta^2} - \hbar\omega\right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Le coefficient d'absorption en température serait donc :

$$\alpha(\omega) = \frac{16\pi \hbar^2 N}{V_F c S} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \gamma^2 \left(\frac{2\Delta}{\hbar\omega}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - (2\Delta)^2}} \frac{1}{\left(1 + e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}\right)^2} \quad (2.34)$$

Nous verrons dans la prochaine partie que ce résultat obtenu avec “les mains” est incomplet dans la mesure où il ne tient pas correctement compte de la pondération thermique des états. En effet, il y manque le terme d'émission cohérente.

2.3 Calcul du coefficient d'absorption par la formule de Kubo.

La formule de Kubo est l'une des applications les plus importantes de la théorie de la réponse linéaire.

2.3 a) Théorie de la réponse linéaire

Dans plusieurs situations, nous sommes amenés à nous intéresser à la réponse d'un système physique

à un faible champ externe. Une théorie qui permet le calcul de cette réponse est la théorie de la réponse linéaire.

Formulation générale de la théorie de la réponse linéaire.

Soit H , l'hamiltonien d'un système physique soumis à un champ externe.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (2.35)$$

où:

\mathcal{H}_0 est l'hamiltonien du système non perturbé et \mathcal{H}_1 l'hamiltonien décrivant l'interaction entre le système et le champ externe. Nous allons étudier la réponse du système à l'application du champ externe à travers une grandeur physique décrite par l'observable θ .

La valeur moyenne d'une observable θ peut s'exprimer à l'aide de l'opérateur densité D par :

$$\langle \theta \rangle = \text{Tr} (D\theta) \quad (2.36)$$

On montre que [13]

$$D_I(t) = D_0 - i \int_{-\infty}^t dt' [\mathcal{H}_1^{(I)}(t'), D_I(t')] \quad (2.37)$$

avec:

$$D_0 = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_0}}{Z}, D_0 \text{ étant l'opérateur densité en l'absence d'interaction,} \quad (2.38)$$

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}_0}), Z \text{ étant la fonction de partition du système non perturbé.} \quad (2.39)$$

L'indice (I) dans la formule 2.37 signifie que les grandeurs sont définies en représentation d'interaction :

$$\mathcal{H}_{(t)}^{(I)} = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} \mathcal{H}_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} \quad (2.40)$$

Des équations (2.36) et (2.37), on en déduit au premier ordre en \mathcal{H}_1 :

$$\langle \theta(t) \rangle = T_r(D_o \theta(t)) - i \int_{-\infty}^t T_r \left\{ \left[\theta_I(t), \mathcal{H}_1^{(I)}(t') \right] D_0 \right\} dt' \quad (2.41)$$

Cette équation, représente la formulation générale de la théorie de la réponse linéaire.

Formule de Kubo.

Dans certaines situations, on peut avoir une forme simplifiée de l'équation représentant la formulation de la théorie de la réponse linéaire.

Supposons :

$$\mathcal{H}_1 = QF(t) \quad (2.42)$$

où F est le champ externe qui est appliqué au système et Q , un opérateur.

Supposons par ailleurs que la valeur moyenne de l'observable θ est nulle à l'équilibre thermodynamique :

$$\langle \theta \rangle_0 = T_r(D_o \theta) = 0 \quad (2.43)$$

On montre alors [14] :

$$\langle \theta(t) \rangle = -i \int_{-\infty}^t T_r \left\{ \left[\theta_I(t-t'), Q_I(0) \right] D_0 \right\} F(t') dt' \quad (2.44)$$

Si on pose:

$$R(t-t') = -iT_r \left\{ \left[\theta_I(t-t'), Q_I(0) \right] D_0 \right\} = -i \langle \left[\theta_I(t-t'), Q_I(0) \right] \rangle_0 \quad (2.45)$$

il vient:

$$\langle \theta(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} R(t-t') F(t') dt' \quad (2.46)$$

$R(t-t')$ représente la réponse du système à l'application d'un champ externe.

Toutes les expressions de la même forme que celle ci- dessus, où la fonction réponse est exprimée

comme une moyenne thermodynamique du commutateur de deux opérateurs à des temps différents, sont appelées formules de Kubo.

Formule de Kubo pour la conductivité.

Une application importante de la théorie de la réponse linéaire concerne le calcul de la conductivité électrique d'un solide soumis à un champ électromagnétique.

Si on note $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ le tenseur de conductivité électrique, la partie réelle de celle-ci nous est donnée par la formule de Kubo [15] :

$$\Re_e \sigma_{\mu\nu}(\omega) = (2\hbar)^{-1} \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{\Omega\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle J_\nu(0) J_\mu(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} \quad (2.47)$$

J_μ et J_ν représentent respectivement les opérateurs courants selon les axes μ et ν . On a:

$$J_\mu = \sum_i \frac{e}{m} P_{\mu,i} \quad (2.48)$$

où

$P_{\mu,i}$ représente l'observable quantité de mouvement de la particule i selon l'axe μ .

La formule de Kubo pour la conductivité est alors:

$$\Re_e \sigma_{\mu\nu}(\omega) = (2\hbar)^{-1} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{\Omega\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle P(0) P(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} \quad (2.49)$$

Formule de Kubo pour le coefficient d'absorption.

Le but de la section (2) étant le calcul du coefficient d'absorption par la formule de Kubo, il faudrait trouver une relation entre celui-ci et la conductivité électrique. Cette dernière ($\sigma(\omega)$) est reliée à la

constante diélectrique du système ($\kappa(\omega)$) par les relation suivantes :

$$\begin{aligned}\kappa_1(\omega) &= 1 - \frac{4\pi\sigma_2(\omega)}{\omega} \\ \kappa_2(\omega) &= \frac{4\pi\sigma_1(\omega)}{\omega}\end{aligned}\tag{2.50}$$

et,

$$\begin{aligned}\sigma(\omega) &= \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) \\ \kappa(\omega) &= \kappa_1(\omega) + i\kappa_2(\omega)\end{aligned}\tag{2.51}$$

On sait par ailleurs que, le coefficient d'absorption ($\alpha(\omega)$) est proportionnel à la partie imaginaire de la constante diélectrique $\kappa_2(\omega)$:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c} \kappa_2(\omega)\tag{2.52}$$

c est vitesse de la lumière.

A partir de 2.50, on déduit :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{c} \sigma_1(\omega)\tag{2.53}$$

D'après l'équation 2.49 nous avons:

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{4\pi}{c} (2\hbar)^{-1} \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{\Omega\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle P(0)P(t) \rangle_0 e^{-i\omega t}\tag{2.54}$$

C'est la formule de Kubo pour le coefficient d'absorption.

2.3 b) Coefficient d'absorption.

Coefficient d'absorption à température nulle.

Selon 2.41, la valeur moyenne apparaissant dans l'intégrale en 2.54 devient :

$$\langle P(0)P(t) \rangle_0 = \frac{1}{Z} \sum_m \langle m | e^{-\beta\mathcal{H}_0} P(0)P(t) | m \rangle\tag{2.55}$$

La somme $\left(\sum_m\right)$ est effectuée sur la base des états propres de l'hamiltonien du système dimérisé.

Puisque la moyenne se fait sur des électrons indépendants et que l'opérateur P est un opérateur à un électron, on peut réécrire cette valeur moyenne comme une somme de moyennes sur chacun des états $|k'\sigma\rangle$ à une particule :

$$\langle P(0)P(t) \rangle_0 = \sum_{\text{chaînes}} \sum_{k'\sigma} \langle P(0)P(t) \rangle_{k'\sigma} \quad (2.56)$$

A $T=0$, seul l'état $|k'_{\alpha(-)}\sigma\rangle$ est occupé. Il vient alors :

$$\langle P(0)P(t) \rangle_0 = N \sum_{k'\sigma} \left\langle k'_{\alpha(-)}\sigma \left| P(0) \right| k'_{\alpha(+)}\sigma \right\rangle \left\langle k'_{\alpha(+)}\sigma \left| P(0) \right| k'_{\alpha(-)}\sigma \right\rangle e^{\frac{i}{\hbar} [E_{k'}^{\alpha(+)} - E_{k'}^{\alpha(-)}] t} \quad (2.57)$$

Par conséquent,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle P(0)P(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} &= N \sum_{k'\sigma} \left| \left\langle k'_{\alpha(-)}\sigma \left| P(0) \right| k'_{\alpha(+)}\sigma \right\rangle \right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{\frac{i}{\hbar} [E_{k'}^{\alpha(+)} - E_{k'}^{\alpha(-)} - \hbar\omega] t} \\ &= 2\pi N \hbar \delta [E_{k'}^{\alpha(+)} - E_{k'}^{\alpha(-)} - \hbar\omega] \\ &\quad \times \sum_{k'\sigma} \left| \left\langle k'_{\alpha(-)}\sigma \left| P(0) \right| k'_{\alpha(+)}\sigma \right\rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (2.58)$$

Sachant que :

$$P(0) = -2\hbar\gamma \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin(kr_0) \quad (2.59)$$

l'équation 2.54 devient :

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \frac{16\pi^2 \hbar^2 N}{c\omega\Omega} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \gamma^2 \\ &\quad \times \sum_{k'\sigma} \left| \left\langle k'_{\alpha(-)} \left| \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin(kr_0) \right| k'_{\alpha(+)} \right\rangle \right|^2 \delta [E_{k'}^{\alpha(+)} - E_{k'}^{\alpha(-)} - \hbar\omega] \end{aligned} \quad (2.60)$$

Le terme $\langle k'_{\alpha(-)} | \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin(kr_0) | k'_{\alpha(+)} \rangle$ est le même qu'en (2.21). Il vient alors :

$$\alpha(\omega) = \frac{16\pi \hbar^2}{v_F c \left(\frac{S}{N}\right)} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \gamma^2 \left(\frac{2\Delta}{\hbar\omega}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - 2\Delta^2}} \quad (2.61)$$

Chapitre 2: Coefficient d'absorption pour une chaîne d'atomes parfaitement dimérisée.

On retrouve le coefficient d'absorption calculé avec la méthode utilisant la règle d'or de Fermi 2.26.

Coefficient d'absorption à température non nulle.

Pour les même raisons que celles mentionnées à la section (1.3), nous allons calculer le coefficient d'absorption à température non nulle avec la formule de Kubo. Nous allons entamer les calculs en évaluant la moyenne apparaissant à droite de 2.56.

$$\langle P(0)P(t) \rangle_{k'\sigma} = \frac{1}{Z_{k'\sigma}} \sum_{l,m} e^{-\beta E_m(k')} |\langle lk'\sigma | P | mk'\sigma \rangle|^2 e^{\frac{i}{\hbar}(E_l(k') - E_m(k'))t} \quad (2.62)$$

où $|lk'\sigma\rangle \equiv |n_{k'_{\alpha(-)}\sigma}; n_{k'_{\alpha(+)}\sigma}\rangle$ représente un des quatre états de vecteur d'onde k' et de spin σ : Les nombres d'occupation possibles de ces états sont: $n_{k'_{\alpha(-)}}, n_{k'_{\alpha(+)}} = 1, 0$.

Regardons maintenant l'expression de la fonction de partition :

$$Z_{k'\sigma} = 1 + e^{-\beta E_{k'}^{(-)}} + e^{-\beta E_{k'}^{(+)}} + e^{-\beta(E_{k'}^{(-)} + E_{k'}^{(+)})} \quad (2.63)$$

on a,

$$Z_{k'\sigma} = \left(1 + e^{-\beta E_{k'}^{(-)}}\right) \left(1 + e^{-\beta E_{k'}^{(+)}}\right) \quad (2.64)$$

Les états qui seront impliqués dans le processus d'absorption (à cause de la conservation d'énergie 2.72), sont :

$$|mk'\sigma\rangle = |n_{k'_{\alpha(-)}\sigma} = 1, n_{k'_{\alpha(+)}\sigma} = 0\rangle \quad (2.65)$$

$$|lk'\sigma\rangle = |n_{k'_{\alpha(-)}\sigma} = 0, n_{k'_{\alpha(+)}\sigma} = 1\rangle \quad (2.66)$$

“ Dans cette situation, nous avons donc :

$$\langle k'_{\alpha(+)}\sigma | P(0) | k'_{\alpha(-)}\sigma \rangle = -2\hbar\gamma \langle k'_{\alpha(+)}\sigma | \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin(kr_0) | k'_{\alpha(-)}\sigma \rangle \quad (2.67)$$

Posons :

$$I_{k'\sigma} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle P(0)P(t) \rangle_{k'\sigma} e^{-i\omega t} \quad (2.68)$$

d'où:

$$I_{k'\sigma} = (2\pi\hbar) (4\hbar^2\gamma^2) \frac{e^{-\beta E_{k'}^{(-)}}}{\left(1 + e^{-\beta E_{k'}^{(-)}}\right) \left(1 + e^{-\beta E_{k'}^{(+)}}\right)} \quad (2.69)$$

$$\times \left| \left\langle k'_{\alpha(+)}\sigma \left| \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin(kr_0) \right| k'_{\alpha(-)}\sigma \right\rangle \right|^2 \delta(E_{k'}^{(+)} - E_{k'}^{(-)} - \hbar\omega) \quad (2.70)$$

Le coefficient d'absorption devient alors :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{c} (2\hbar)^{-1} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{\Omega\omega} \sum_{\text{chaînes}} \sum_{k'\sigma} I_{k'\sigma} \quad (2.71)$$

La fonction delta apparaissant dans l'expression de $I_{k'\sigma}$, nous impose :

$$\hbar\omega = E_{k'}^{(+)} - E_{k'}^{(-)} \quad (2.72)$$

ce qui implique,

$$e^{-\beta\hbar\omega} = e^{-\beta(E_{k'}^{(+)} - E_{k'}^{(-)})} = e^{+2\beta E_{k'}^{(-)}} \quad (2.73)$$

d'où :

$$\alpha(\omega) = \frac{16\pi^2\hbar^2\gamma^2N}{\Omega.\omega.c} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \sum_{k'\sigma} \frac{e^{-\beta E_{k'}^{(-)}} - e^{-\beta E_{k'}^{(+)}}}{\left(1 + e^{-\beta E_{k'}^{(+)}}\right) \left(1 + e^{-\beta E_{k'}^{(-)}}\right)} \quad (2.74)$$

$$\times \left| \left\langle k'_{\alpha(-)}\sigma \left| \sum_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin(kr_0) \right| k'_{\alpha(+)}\sigma \right\rangle \right|^2 \delta(E_{k'}^{(+)} - E_{k'}^{(-)} - \hbar\omega)$$

De 2.21 on obtient:

$$\left| \left\langle k'_{\alpha(-)}\sigma \left| \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin(kr_0) \right| k'_{\alpha(+)}\sigma \right\rangle \right|^2 = (2AB)^2 = \frac{\Delta^2}{\varepsilon_k^2 + \Delta^2} \quad (2.75)$$

et nous avons alors :

$$\alpha(\omega) = \frac{16\pi\hbar^2\gamma^2}{\Omega.\omega.c} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \left(\frac{2\Delta}{\hbar\omega}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - (2\Delta)^2}} \tanh\left(\beta\frac{\hbar\omega}{4}\right) \quad (2.76)$$

Ce résultat diffère de celui obtenu par la règle de Fermi (2.34). Afin d'obtenir (2.76) il aurait fallu introduire dans (2.27) le facteur suivant, au lieu de celui que nous avons utilisé (qui est le premier terme de ce qui suit):

$$(1 - f(E_f)) f(E_i) - f(E_f) (1 - f(E_i)) \quad (2.77)$$

Il faut donc soustraire de l'absorption brute 2.34 la réémission stimulée permise par la statistique, soit le deuxième terme de l'expression ci-dessus pour obtenir l'absorption nette décrite par 2.76.

Chapitre 3

Les fonctions de Green de Zubarev.

Le but ultime de la théorie quantique des systèmes à plusieurs particules est de comprendre les propriétés (connues de façon expérimentale) des différents systèmes physiques. En plus de mesurer certaines grandeurs physiques des systèmes à l'équilibre, les expérimentateurs étudient certaines propriétés de ceux-ci en mesurant leur réponse à diverses excitations extérieures. Les résultats de telles mesures sont convenablement exprimés en termes des fonctions de réponse (théorie de la réponse linéaire), ou en termes des fonctions de Green.

Au chapitre (2), nous avons calculé le coefficient d'absorption en utilisant deux méthodes : l'une basée sur la règle d'or de Fermi et l'autre sur la formule de Kubo (application de la théorie de la réponse linéaire). Cette dernière méthode se résumait au calcul de la valeur moyenne: $\langle P(0)P(t) \rangle_0$. Nous avons exprimé cette valeur moyenne à l'aide de l'opérateur densité de la façon suivante :

$$\langle P(0)P(t) \rangle_0 = \text{Tr} D_0 (P(0)P(t))$$

De façon générale, cette valeur moyenne peut s'exprimer à l'aide des fonctions de Green qui en fait, généralisent les opérateurs densité en y incluant une dépendance temporelle.

Ce chapitre sera consacré à l'élaboration de la théorie des fonctions de Green selon la méthode de Zubarev [16] . Par la suite nous utiliserons les fonctions de Green, via le calcul de la valeur moyenne ci-dessus, pour retrouver le coefficient d'absorption du système électrons-phonons avec un gap parfait que nous avons calculé au chapitre 2.

3.1 Fonction de Green à une particule.

Considérons une particule décrite par un hamiltonien $\mathcal{H}(t)$. Habituellement, la description quantique d'une telle particule est donnée par sa fonction d'onde $\varphi(\vec{x}, t)$.

Lorsqu'on a fixé une condition initiale $\varphi(\vec{x}', t')$ à un temps t' , toutes les propriétés de la particule à un temps t tel que $t > t'$, peuvent être déduites de la connaissance de $\varphi(\vec{x}, t)$.

Nous changeons de langage en introduisant une nouvelle quantité $G(x, t | x', t')$ appelée fonction de Green.

$G(x, t | x', t')$ définit l'amplitude de probabilité pour que la particule soit à \vec{x} à l'instant t si l'on est sûr qu'elle se trouvait en \vec{x}' à l'instant t' . La fonction de Green gouverne ainsi le développement temporel de la particule (dans le futur ou le passé).

Notons toutefois que les formulations en terme de fonction d'onde ou de fonction de Green sont équivalentes en théorie quantique. L'avantage de la seconde formulation est que celle-ci peut se généraliser aux problèmes à N-corps, dans des situations où le concept de fonction d'onde individuelle n'a plus de sens bien défini.

3.1 a) Fonction de corrélation.

Dans la plupart des problèmes à N-corps, les observations d'intérêt expérimental peuvent s'exprimer en terme de la valeur moyenne d'un produit d'opérateurs à des temps différents. Définissons les fonctions de corrélation à un électron suivantes :

$$g_{<}(ij, t) = \langle a_j^\dagger(0) a_i(t) \rangle \quad (3.1)$$

et

$$g_{>}(ij, t) = \langle a_i(t) a_j^\dagger(0) \rangle \quad (3.2)$$

où

(i, j) désigne un ensemble de nombres quantiques. Par exemple, (ij) peut désigner les états (\vec{k}, σ) , (\vec{k}', σ) .

$a_j^\dagger(0)$ désigne l'opérateur de création d'une particule à l'instant $t = 0$, dans l'état (j) et, $a_i(t)$ désigne l'opérateur d'annihilation d'une particule à l'instant t , dans l'état (i) .

Les signes ($<$ et $>$) placés en indice, déterminent l'ordre chronologique d'application des opéra-

teurs.

Notons par ailleurs que les moyennes ci-dessus, sont des moyennes thermiques.

Propriétés.

Relation entre les fonctions de corrélation Les deux fonctions de corrélation 3.1 et 3.2 sont reliées de la façon suivante :

$$g_{<}(ij, t) = g_{>}(ij, t - i\hbar\beta) \quad (3.3)$$

Transformée de Fourier dans le temps. Nous verrons plus loin qu'il est plus aisé de travailler avec les fonctions de Green en terme de fréquences, qu'en temps réel. Le passage du temps à la fréquence s'exprime par :

$$g_{\leq}(ij, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{2\pi} g_{\leq}(ij, t) e^{i\omega t} \quad (3.4)$$

$$g_{\leq}(ij, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega g_{\leq}(ij, \omega) e^{-i\omega t} \quad (3.5)$$

Relation entre les transformées de Fourier des fonctions de corrélation Sachant que: $g_{<}(t) = g_{>}(t - i\hbar\beta)$, on a la propriété suivante:

$$g_{<}(ij, \omega) = e^{-\hbar\omega\beta} g_{>}(ij, \omega) \quad (3.6)$$

Représentation spectrale de $g_{\leq}(ij, t)$: Densité spectrale.

Notons $g_{\leq}(i, j, \omega)$ la représentation spectrale de $g_{\leq}(ij, t)$.

Densité spectrale: La densité spectrale est reliée à la densité de probabilité de trouver la particule avec une énergie $\hbar\omega$ dans l'état i (état qui n'est pas nécessairement un état propre de \mathcal{H}).

Elle est définie par:

$$\mathcal{A}(i, \omega) = g_{<}(ii, \omega) + g_{>}(ii, \omega) \quad (3.7)$$

La densité spectrale $\mathcal{A}(i, \omega)$ est normalisée :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \mathcal{A}(i, \omega) = 1 \quad (3.8)$$

Expression de certaines grandeurs physiques en fonction de la densité spectrale.

L'opérateur nombre de particules. Soit n_i , le nombre de particules dans l'état (i) , on montre que:

$$n_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} f(\hbar\omega) \mathcal{A}(i, \omega) \quad (3.9)$$

avec

$$f(\omega) = \frac{1}{1 + e^{\beta\hbar\omega}} \text{ qui est le facteur de Fermi-Dirac}$$

Densité d'états. La densité d'états $\mathcal{D}(\hbar\omega + \mu)$ du système est reliée à la densité spectrale par :

$$\mathcal{D}(\hbar\omega + \mu) = \frac{1}{\hbar} \sum_i \mathcal{A}(i, \omega) \quad (3.10)$$

Démontrons cette relation dans le cas particulier, où le système est décrit par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \sum_i (\varepsilon_i - \mu) a_i^\dagger a_i$$

on sait que,

$$\begin{aligned} g_{<}(ii, \omega) &= \int \frac{dt}{2\pi} g_{<}(ii, t) e^{i\omega t} \\ &= \int \frac{dt}{2\pi} Z^{-1} \sum_{\alpha\gamma} e^{-\beta E_\alpha} \langle \alpha | a_i^\dagger | \gamma \rangle \langle \gamma | e^{i(\frac{E_\gamma - E_\alpha}{\hbar})t} a_i | \alpha \rangle e^{i\omega t} \end{aligned}$$

Sachant que $Z_i = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}$, et utilisant le fait que :

$$\int \frac{dt}{2\pi} e^{i[(\frac{E_\gamma - E_\alpha}{\hbar}) + \omega]t} = \delta\left(\frac{E_\gamma - E_\alpha}{\hbar} + \omega\right)$$

on a:

$$g_{<}(ii, \omega) = n(\varepsilon_i) \delta \left[\omega - \frac{(\varepsilon_i - \mu)}{\hbar} \right]$$

Par définition,

$$\mathcal{D}(\hbar\omega + \mu) = \sum_i \delta(\hbar\omega - (\varepsilon_i - \mu))$$

En utilisant (3.6) et (3.7), on obtient :

$$\mathcal{D}(\hbar\omega + \mu) = \frac{1}{\hbar} \sum_i A(i, \omega) \quad \text{CQFD}$$

3.1 b) Fonction de Green retardée et avancée.

Une importante quantité de grandeurs mesurables, comme la conductivité électrique ou la susceptibilité magnétique, s'expriment en termes de fonctions de corrélation retardées. Ceci nous amène donc à introduire les fonctions de Green retardée et avancée. Comme nous l'avons déjà mentionné, la terminologie avancée et retardée employée ici, se réfère à l'ordre chronologique des événements. Dans le cas où l'on s'intéresse à la réponse d'un système soumis à une perturbation, on parlera de "retardé" lorsque la réponse du système survient après la perturbation. Dans le cas contraire, on parlera de "avancé".

Définition.

La fonction de Green retardée pour un fermion dans l'état (i), s'exprime par :

$$G_r(ij, t) = -i\theta(t) \langle \{ a_i(t), a_j^\dagger \} \rangle \quad (3.11)$$

où, le symbole $\{ \}$ désigne l'anticommutateur des opérateurs de fermion.

$\theta(t)$ est la fonction de Heavyside définie par :

$$\theta(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \\ 1 & \text{si } t > 0 \end{cases}$$

De même, on a la fonction de Green avancée:

$$G_a(ij, t) = i\theta(-t) \langle \{a_i(t), a_j^\dagger\} \rangle \quad (3.12)$$

Les expressions ci-dessus des fonctions de Green nous donnent une bonne idée de la notion de retardé et d'avancé. Dans l'expression de la fonction de Green retardée, nous voyons que la particule est créée à $t=0$ et est détruite à l'instant $t > 0$. Par contre, dans l'expression de la fonction de Green avancée, la particule est détruite avant d'être créée.

Propriétés des fonctions de Green avancée et retardée.

Fonctions de Green et fonctions de corrélation.

$$G_r(ij, t) = -i\theta(t) [g_>(ij, t) + g_<(ij, t)] \quad (3.13)$$

$$G_a(ij, t) = i\theta(-t) [g_>(ij, t) + g_<(ij, t)] \quad (3.14)$$

Transformée de Fourier. Comme les fonctions de corrélation vues plus haut, les fonctions de Green retardée et avancée peuvent être exprimées en fréquence en faisant les transformées de Fourier suivantes :

$$G_r(ij, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} G_r(ij, t) \quad (3.15)$$

$$G_a(ij, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} G_a(ij, t) \quad (3.16)$$

Fonction de Green et densité spectrale. On montre que:

$$G_r(ij, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega' \frac{A(ij, \omega')}{(\omega - \omega' + i\varepsilon)} \quad (3.17)$$

$$G_a(ij, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega' \frac{A(ij, \omega')}{(\omega - \omega' - i\varepsilon)} \quad (3.18)$$

où ε est une quantité infinitésimale positive.

Sachant que :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{X \pm i\varepsilon} = P_r \left(\frac{1}{X} \right) \mp i\pi\delta(x) \quad (3.19)$$

Nous avons alors l'identité suivante :

$$A(ij, \omega) = -i [G_a(ij, \omega) - G_r(ij, \omega)] \quad (3.20)$$

3.1 c) Equation du mouvement.

Nous avons déjà mentionné que les formulations en terme de fonction d'onde ou de fonction de Green étaient deux formulations équivalentes eu égard à la description quantique des systèmes physiques. Il est donc naturel d'établir une équation à laquelle obéissent les fonctions de Green, comme celle à laquelle obéissent les fonctions d'onde à savoir, l'équation de Schrödinger.

Considérons un système décrit par un hamiltonien \mathcal{H} . L'équation décrivant l'évolution temporelle d'une quantité physique représentée par une observable O dans le point de vue de Heisenberg est :

$$\frac{d}{dt}O(t) = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, O] + \frac{\partial O}{\partial t} \quad (3.21)$$

En considérant que l'observable O ne dépend pas explicitement du temps, c'est à dire : $\frac{\partial O}{\partial t} = 0$; on a alors :

$$i\hbar \frac{d}{dt}O(t) = [O, \mathcal{H}] \quad (3.22)$$

Appliquons cette identité à la fonction de Green retardée.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_r(ij, t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[-i\theta(t) \langle \{a_i(t), a_j^\dagger\} \rangle \right] \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (-i\theta(t)) \langle \{a_i(t), a_j^\dagger\} \rangle + i\hbar (-i\theta(t)) \frac{\partial}{\partial t} \langle \{a_i(t), a_j^\dagger\} \rangle \end{aligned}$$

“ Sachant que $\frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = \delta(t)$, et utilisant l'équation (3.21),

on a :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_r(ij, t) = \hbar \delta(t) \delta_{ij} - i\theta(t) \left\langle \left[\{a_i(t), a_j^\dagger\}, \mathcal{H}(t) \right] \right\rangle \quad (3.23)$$

C'est l'équation du mouvement.

Ecrire sous une forme pratique, cette équation devient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_r(ij, t) = \hbar \delta(t) \delta_{ij} - i\theta(t) \langle \{ [a_i(t), \mathcal{H}(t)], a_j^\dagger \} \rangle \quad (3.24)$$

A partir de cette équation, en principe nous pouvons dériver les fonctions de Green de tous les systèmes, en connaissant les hamiltoniens qui les régissent. Une équation équivalente est établie pour les fonctions de Green avancée, à savoir :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_a(ij, t) = \hbar \delta(t) \delta_{ij} + i\theta(t) \langle \{ [a_i(t), \mathcal{H}(t)], a_j^\dagger \} \rangle \quad (3.25)$$

3.2 Fonction de Green pour une chaîne d'atomes dimérisée.

Après avoir calculé la fonction de Green pour une chaîne d'atomes dimérisée, nous l'appliquerons au calcul de la densité d'état via la densité spectrale. Cette densité d'état sera comparée à celle d'une chaîne d'atomes non dimérisée, ce qui nous permettra de voir l'effet de la dimérisation.

3.2 a) Fonction de Green.

Considérons l'hamiltonien 1.10 sur lequel nous faisons l'approximation champ moyen qui consiste à remplacer les opérateurs de création et d'annihilation de phonons de vecteurs d'onde $|q| = 2k_F = \frac{\pi}{r_0}$ par leur valeur moyenne. On a :

$$\mathcal{H}_e = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{k\sigma} g(k, 2k_F) \left[c_{k+2k_F}^\dagger c_{k\sigma} \langle b_{2k_F} \rangle + c_{k+2k_F}^\dagger c_{k\sigma} \langle b_{2k_F}^\dagger \rangle \right]$$

avec,

$$g(k, 2k_F) = 4i\lambda \left[\frac{\hbar}{2M\omega_{2k_F}} \right]^{\frac{1}{2}} U(2k_F) \sin(kr_0)$$

Posons :

$$g' = \frac{4\lambda}{\sqrt{L}} \left[\frac{\hbar}{2M\omega_{2k_F}} \right]^{\frac{1}{2}} U(2k_F) (2 \langle b_{2k_F} \rangle)$$

On a donc :

$$\mathcal{H}_e = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_k^\dagger c_{k\sigma} + i \sum_{k\sigma} g' \sin(kr_0) c_{k+\frac{\pi}{r_0}\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad (3.26)$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, la fonction de Green sera dérivée de l'équation du mouvement (3.24), à savoir :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_r(k, k_0; t) = \hbar \delta(t) \delta_{kk_0} - i\theta(t) \langle \{ [c_k(t), \mathcal{H}_e(t)], c_{k_0}^\dagger \} \rangle \quad (3.27)$$

Calculons le commutateur $[c_{k\sigma}(t), \mathcal{H}_e(t)]$ de l'expression ci-dessus. Nous posons :

$$\mathcal{H}_e = \mathcal{H}_0 + \mathbf{v}$$

où,

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad \text{et} \quad \mathbf{v} = i \sum_{k\sigma} g' \sin(kr_0) c_{k+\frac{\pi}{r_0}\sigma}^\dagger c_{k\sigma}$$

Dans la suite des calculs, nous omettrons sciemment le spin de l'électron.

Nous avons donc, $[c_k(t), \mathcal{H}_e(t)] = [c_k(t), \mathcal{H}_0(t)] + [c_k(t), \mathbf{v}(t)]$

$$\text{Avec, } [c_k(t), \mathcal{H}_0(t)] = \sum_{k_0} \varepsilon_{k_0} [c_k(t), c_{k_0}^\dagger(t) c_{k_0}(t)]$$

Sachant que, $\{c_k, c_{k_0}^\dagger\} = \delta_{k,k_0}$ et que $\{c_k, c_{k_0}\} = 0$ on a alors:

$$[c_k(t), \mathcal{H}_0(t)] = \varepsilon_k c_k(t) \quad (3.28)$$

Par ailleurs nous avons:

$$[c_k(t), \mathbf{v}(t)] = i \sum_{k_0} g' \sin(k_0 r_0) [c_k(t), c_{k_0+\frac{\pi}{r_0}}^\dagger(t) c_{k_0}(t)]$$

Sachant que, $\{c_k, c_k\} = 0$ on a:

$$[c_k(t), \mathbf{v}(t)] = -ig' \sin(kr_0) c_{k-\frac{\pi}{r_0}}(t) \quad (3.29)$$

De (3.28) et (3.29), nous avons,

$$\left\{ [c_k(t), \mathcal{H}_0(t)], c_{k_0}^\dagger \right\} = \varepsilon_k \left\{ c_k(t), c_{k_0}^\dagger \right\} - ig' \sin(kr_0) \left\{ c_{k-\frac{\pi}{r_0}}(t), c_{k_0}^\dagger \right\}$$

En l'injectant dans l'équation (3.27) et sachant que :

$$\begin{aligned} G_r(k, k_0; t) &= -i\theta(t) \langle \{ c_k(t), c_{k_0}^\dagger \} \rangle \\ G_r(k - \pi, k_0; t) &= -i\theta(t) \langle \{ c_{k-\frac{\pi}{r_0}}(t), c_{k_0}^\dagger \} \rangle \end{aligned}$$

il vient alors :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_r(k, k_0; t) = \hbar\delta(t)\delta_{kk_0} + \varepsilon_k G_r(k, k_0; t) - ig' \sin(kr_0) G_r(k - \frac{\pi}{r_0}, k_0; t) \quad (3.30)$$

En utilisant les transformées de Fourier des fonctions ci-dessus et en suivant les mêmes étapes qu'à la section (2.1) du chapitre 3, nous aurons :

$$\hbar\omega G_r(k, k_0; \omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \delta_{kk_0} + \varepsilon_k G_r(k, k_0; \omega) - ig' \sin(kr_0) G_r(k - \frac{\pi}{r_0}, k_0; \omega) \quad (3.31)$$

Pour déduire $G_r(k, k_0; \omega)$ de cette équation, nous allons générer un système de deux équations.

En posant $k_0 \rightarrow k$ dans 3.31, on a:

$$\hbar\omega G_r(k, k; \omega) = \frac{\hbar}{2\pi} + \varepsilon_k G_r(k, k; \omega) - ig' \sin(kr_0) G_r(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega) \quad (3.32)$$

En posant $k \rightarrow k - \frac{\pi}{r_0}$ et $k_0 \rightarrow k$ dans (3.31) on a :

$$\hbar\omega G_r(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega) = \varepsilon_{k_0 - \frac{\pi}{r_0}} G_r(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega) + ig' \sin(kr_0) G_r(k, k; \omega) \quad (3.33)$$

(on a utilisé le fait que 2π étant un vecteur du réseau réciproque, $k - \frac{2\pi}{r_0} = k$).

La combinaison de ces deux équations nous donne :

$$G_r(k, k; \omega) = \frac{\frac{\hbar}{2\pi}(\hbar\omega + \varepsilon_k)}{(\hbar\omega)^2 - \varepsilon_k^2 - \xi^2(k)}$$

avec,

$$\xi(k) = g' \sin(kr_0)$$

Pour être conforme à l'identité (3.17), on remplacera ω par $\omega + i\varepsilon$ dans l'équation ci-dessus. On obtient alors, la fonction de Green retardée :

$$G_r(k, k; \omega) = \frac{\frac{\hbar}{2\pi} [\hbar(\omega + i\varepsilon) + \varepsilon_k]}{[\hbar(\omega + i\varepsilon)]^2 - \varepsilon_k^2 - \xi^2(k)} \quad (3.34)$$

De cette fonction de Green retardée, on obtient la fonction de Green avancée en remplaçant $i\varepsilon$ par $-i\varepsilon$. on a:

$$G_a(k, k; \omega) = \frac{\frac{\hbar}{2\pi} [\hbar(\omega - i\varepsilon) + \varepsilon_k]}{[\hbar(\omega - i\varepsilon)]^2 - \varepsilon_k^2 - \xi^2(k)} \quad (3.35)$$

Du même coup, il serait intéressant de calculer les fonctions de Green avancée et retardée $G_{a,r}(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega)$. La résolution du système formé des équations (3.32) et (3.33) nous donne donc :

$$G_r(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega) = \frac{\hbar}{2\pi} i g' \sin(kr_0) \frac{1}{[\hbar(\omega + i\varepsilon)]^2 - \varepsilon_k^2 - \xi^2(k)} \quad (3.36)$$

La fonction de Green avancée s'écrit :

$$G_a(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega) = \frac{\hbar}{2\pi} i g' \sin(kr_0) \frac{1}{[\hbar(\omega - i\varepsilon)]^2 - \varepsilon_k^2 - \xi^2(k)} \quad (3.37)$$

Nous remarquerons que les fonctions de Green $G(k, k; \varepsilon)$ et $G(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \varepsilon)$ ont les mêmes pôles. Ceci est tout à fait normal dans la mesure où les pôles des fonctions de Green représentent les énergies propres des quasi-particules du système.

3.2 b) Densité spectrale.

D'après 3.20, on a:

$$\mathcal{A}(k, k; \omega) = -i [G_a(k, k; \omega) - G_r(k, k; \omega)]$$

Des équations (3.34) et (3.37) on a:

$$\mathcal{A}(k, k; \omega) = \frac{\hbar^2}{\pi} \varepsilon \frac{\hbar^2(\omega^2 + \varepsilon^2) + \varepsilon_k^2 + \xi^2(k) + 2\hbar\omega\varepsilon_k}{[\hbar^2(\omega^2 + \varepsilon^2) - (\varepsilon_k^2 + \xi^2(k))]^2} \quad (3.38)$$

Faisons une décomposition en élément simple de cette densité spectrale.

$$\mathcal{A}(k, k; \omega) = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{\pi} \left\{ \frac{A}{\hbar^2 \varepsilon^2 + \left(\hbar \omega - \sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)} \right)^2} + \frac{B}{\hbar^2 \varepsilon^2 + \left(\hbar \omega + \sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)} \right)^2} \right\} \quad (3.39)$$

avec:

$$A = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)}} \right] \quad \text{et} \quad B = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)}} \right] \quad (3.40)$$

Dans la limite où ε tend vers zéro, et sachant que,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} = \delta(x)$$

on a

$$\mathcal{A}(k, k; \omega) = \frac{\hbar}{2} \left\{ \left[1 + \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)}} \right] \delta \left(\hbar \omega - \sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)} \right) \right. \quad (3.41)$$

$$\left. + \left[1 - \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)}} \right] \delta \left(\hbar \omega + \sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)} \right) \right\} \quad (3.42)$$

Ecrite sous cette forme, on voit que la densité spectrale s'exprime en termes de fonctions deltas .

Nous en verrons l'intérêt lorsque nous étudierons les fluctuations du paramètre d'ordre.

Avec la même méthode, on peut aussi calculer la densité spectrale associée aux fonctions de Green

$G_r(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega)$ et $G_a(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega)$. On a:

$$\mathcal{A}(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega) = \frac{\hbar}{2} \frac{\xi^2(k)}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)}} \left\{ \delta \left(\hbar \omega - \sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)} \right) - \delta \left(\hbar \omega + \sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)} \right) \right\} \quad (3.43)$$

3.2 c) Densité d'états.

D'après l'équation 3.10, dans le cas où $\mu = 0$, la densité d'états s'exprime par :

$$\mathcal{D}(\hbar \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_k \mathcal{A}(k, k; \omega) \quad \text{pour un spin donné}$$

En effectuant la somme sur k , on obtient:

$$\mathcal{D}(k, k; \omega) = \frac{2L}{\pi \hbar v_F} \frac{\hbar \omega}{\sqrt{(\hbar \omega)^2 - \xi^2(\tilde{k})}} \text{ avec } \tilde{k} \text{ défini tel que } \varepsilon^2(\tilde{k}) + \xi^2(\tilde{k}) = (\hbar \omega)^2 \quad (3.44)$$

Dans le cas d'une chaîne parfaitement dimérisée et en négligeant les variations de $\xi(k)$ autour de $k=k_F$, on peut poser: $\xi(k) = \Delta$. D'où:

$$\mathcal{D}(k, k; \omega) = \frac{2L}{\pi \hbar v_F} \frac{\hbar \omega}{\sqrt{(\hbar \omega)^2 - (\Delta)^2}} \quad (3.45)$$

Nous retrouvons dans cette densité d'états la singularité caractéristique en bord de bande à une dimension.

Dans le prochain chapitre, nous calculerons la densité d'états en tenant compte des fluctuations du paramètre d'ordre. Nous serons alors à même de voir l'effet des fluctuations sur le système.

3.3 Application de la fonction de Green au calcul du coefficient d'absorption d'une chaîne d'atomes dimérisée.

3.3 a) Fonction de Green à deux particules et formule de Kubo.

Nous utiliserons la formule de Kubo introduite au chapitre 2, pour calculer le coefficient d'absorption. Nous écrirons celle-ci à l'aide des fonctions de Green à deux particules que nous allons introduire de façon explicite.

Répétons l'expression (2.54) nous donnant la formule de Kubo pour le coefficient d'absorption.

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{4\pi}{c} (2\hbar)^{-1} \frac{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})}{\Omega \omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle P(0) P(t) \rangle_0 e^{-i\omega t} \quad (3.46)$$

Nous pouvons réécrire $P(0)$ sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} P(0) &= -2\hbar\gamma \sum_{k\sigma} c_{k+\delta\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \sin kr_0 \\ \text{et } P^\dagger(0) &= -2\hbar\gamma \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k+\delta\sigma} \sin kr_0 \end{aligned} \quad (3.47)$$

où

δ est un nombre infinitésimal que nous ferons tendre vers zéro. En fait, δ est le nombre d'onde du photon. L'élément de matrice qui apparaît dans l'expression du coefficient d'absorption est alors :

$$\langle P^\dagger(0)P(t) \rangle_0 = 4\hbar^2\gamma^2 \sum_{k_1\sigma_1, k_2\sigma_2} \sin(k_1r_0) \sin(k_2r_0) \left\langle c_{k_1\sigma_1}^\dagger c_{k_1+\delta\sigma_1} c_{k_2+\delta\sigma_2}^\dagger(t) c_{k_2\sigma_2}(t) \right\rangle_0 \quad (3.48)$$

Noter que la combinaison P^\dagger, P assure la conservation de la quantité de mouvement totale requise par l'hamiltonien. Pour alléger l'écriture, nous ne mettrons pas l'indice σ .

Analysons maintenant la fonction de corrélation à deux particules suivante :

$$\left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1+\delta} c_{k_2+\delta}^\dagger(t) c_{k_2}(t) \right\rangle \quad (3.49)$$

De par la présence des phonons, il y a une interaction entre les électrons via ceux-ci. Par contre, lorsqu'on fait une approximation champ moyen, les électrons sont considérés comme indépendants.

On peut alors appliquer le théorème de Wick pour évaluer la moyenne ci-dessus. Il vient :

$$\left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1+\delta} c_{k_2+\delta}^\dagger(t) c_{k_2}(t) \right\rangle = \langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1+\delta} \rangle \langle c_{k_2+\delta}^\dagger(t) c_{k_2}(t) \rangle + \langle c_{k_1}^\dagger c_{k_2}(t) \rangle \langle c_{k_1+\delta} c_{k_2+\delta}^\dagger(t) \rangle \quad (3.50)$$

On sait que $\langle c_{k_2+\delta}^\dagger c_{k_2}(t) \rangle = 0$ pour notre hamiltonien (3.26)

Par ailleurs, nous avons:

$$\begin{aligned} \text{et } g(k_1, k_2; t) &= \langle c_{k_1}^\dagger c_{k_2}(t) \rangle \\ g(k_2+\delta, k_1+\delta; t) &= \langle c_{k_2+\delta}^\dagger c_{k_1+\delta}(t) \rangle \end{aligned}$$

il vient alors:

$$\langle P^\dagger(0)P(t) \rangle_0 = 4\hbar^2\gamma^2 \sum_{k_1 k_2} \sin(k_1 r_0) \sin(k_2 r_0) g_\zeta(k_1, k_2; t) g_\zeta^*(k_2 + \delta, k_1 + \delta; t)$$

En injectant ceci dans l'expression du coefficient d'absorption 2.54 et en passant aux transformées de Fourier, on obtient :

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) = & 4\hbar^2\gamma^2 \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{4\pi}{c} (2\hbar)^{-1} 2\pi \sum_{k_1 k_2} \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{\Omega\omega} \sin(k_1 r_0) \sin(k_2 r_0) \\ & \times \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 g_\zeta(k_1, k_2; \omega_1) \times \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_2 g_\zeta(k_2, k_1; \omega_2) \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{-i(\omega_1 + \omega_2 + \omega)t} \end{aligned}$$

sachant que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{-i(\omega_1 + \omega_2 + \omega)t} = \delta(\omega_2 - \omega_1 - \omega)$$

et en utilisant l'identité (3.6), nous obtenons ainsi la formule de Kubo en termes des fonctions de Green pour le coefficient d'absorption :

$$\alpha(\omega) = \mathcal{K} \sum_{k_1 k_2} \frac{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)}{\Omega\omega} \sin(k_1 r_0) \sin(k_2 r_0) \int d\omega_1 g_\zeta(k_1 k_2; \omega_1) g_\zeta^*(k_2, k_1; \omega + \omega_1) e^{\beta\hbar\omega_1} \quad (3.51)$$

où nous avons posé :

$$\mathcal{K} = 4\hbar^2\gamma^2 \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{4\pi}{c} (2\hbar)^{-1} 2\pi \quad (3.52)$$

3.3 b) Coefficient d'absorption

D'après l'équation du mouvement 3.31, nous avons deux fonctions de corrélation possibles, à savoir:

$g_\zeta(k, k; \omega)$ et $g_\zeta(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega)$.

En exprimant ces fonctions de corrélation en fonction de la densité spectrale identité (3.7), nous avons :

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) = & \mathcal{K} \sum_k \frac{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)}{\Omega\omega} \sin^2(kr_0) \int d\omega_1 \frac{e^{\beta\hbar\omega_1}}{(1 + e^{\beta\hbar\omega_1})(1 + e^{\beta\hbar(\omega + \omega_1)})} \\ & \times \left\{ \mathcal{A}(k, k; \omega_1) \mathcal{A}(k, k; \omega + \omega_1) - \mathcal{A}(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega_1) \mathcal{A}(k - \frac{\pi}{r_0}, k; \omega + \omega_1) \right\} \end{aligned}$$

Chapitre 4: Coefficient d'absorption d'un système Peierls avec un gap fluctuatif.

En remplaçant les densités spectrales ci-dessus par leurs expressions (3.41), (3.43) et en calculant les intégrales sur k et ω_1 , on obtient :

$$\alpha(\omega) = \frac{16\pi\hbar^2\gamma^2}{V_F\omega c(\frac{S}{N})} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \left(\frac{2\Delta}{\hbar\omega}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - (2\Delta)^2}} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{4k_B T}\right) \quad (3.53)$$

On retrouve ainsi le coefficient d'absorption calculé en (2.76).

Chapitre 4

Coefficient d'absorption d'un système Peierls avec un gap fluctuatif.

Des mesures effectuées sur des composés présentant des transitions de Peierls tel que le KCP(Br) [4] et les polyacéthylènes [5], exhibent un spectre d'absorption optique différent de celui que nous avons obtenu pour une chaîne d'atomes parfaitement dimérisée. En effet, contrairement au système avec un gap parfait dans lequel l'absorption n'a lieu qu'à des fréquences de photons supérieures ou égales au gap, le spectre d'absorption des composés ci-dessus mentionnés présente une large queue en-dessous du gap. Ceci supposerait une absorption des photons, à des fréquences inférieures au gap. Une récente étude sur la luminescence et la diffusion Raman d'un métal halogène valence mixte (chaîne MX) [6] a montré que les fluctuations du réseau pourraient être à l'origine de l'absorption en-dessous du gap.

Ce chapitre sera consacré au calcul du coefficient d'absorption d'un système Peierls avec un gap fluctuatif. Nous nous limiterons à un désordre gelé, c'est à dire que nous ne considérerons pas les fluctuations du gap dans le temps. Pour traiter ces fluctuations, nous utiliserons une théorie qui décrit assez bien, de façon qualitative, les effets des fluctuations dans les systèmes linéaires. C'est la théorie de Ginzburg-Landau. Dans cette théorie, la fonction de partition est représentée par une intégrale fonctionnelle sur toutes les configurations du champ, ce qui fournit à la fois une description intuitive du système et un utile point de départ pour les approximations. Avant le calcul du coefficient d'absorption, nous établirons les bases de la formulation en intégrale fonctionnelle et celles de la théorie de Ginzburg-Landau. Le coefficient d'absorption sera ensuite calculé en utilisant les mêmes règles de calcul qu'à la section (3.3.1) du chapitre 3. En effet, après avoir calculé les fonctions de Green pour une chaîne avec un gap fluctuatif, à l'aide de la formule de Kubo exprimée en termes des fonctions de Green, nous calculerons le coefficient d'absorption. L'expression obtenue étant analytiquement non soluble, nous en ferons un traitement numérique.

4.1 Intégrale fonctionnelle

Tout en jetant les bases de la formulation en intégrale fonctionnelle, nous montrerons comment on arrive au développement de Ginzburg-Landau.

Lorsque la formulation en intégrale fonctionnelle est appliquée à un système composé d'une particule ou d'un nombre fini de particules, on utilise le terme d'intégrale de chemin. Pour bien comprendre la formulation en intégrale fonctionnelle, nous allons faire une brève description de l'intégrale de chemin en l'applicant au calcul de l'opérateur d'évolution d'un système quelconque. La généralisation au calcul de la fonction de partition se fera alors aisément car, comme nous le montrerons par la suite, celle-ci peut s'exprimer en terme de l'opérateur d'évolution.

4.1 a) L'intégrale de chemin de Feynman.

Nous reprenons dans ce qui suit, les éléments à la référence [17]

Considérons une particule décrite par l'hamiltonien $\mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x})$. Dans la base des positions, l'élément de matrice de l'opérateur évolution s'écrit:

$$\mathcal{U}(x_f, t_f; x_i, t_i) = \langle x_f | e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}(t_f - t_i)} | x_i \rangle \quad (4.1)$$

où, x_i et x_f désignent respectivement les positions initiale au temps t_i et finale au temps t_f de la particule.

Cet élément de matrice ne peut pas être évalué pour des intervalles de temps finis. Par contre, on peut le faire pour un temps infinitésimal. L'idée de Feynman est donc de diviser l'intervalle fini en M intervalles infinitésimaux égaux de largeur $\epsilon = \frac{t_f - t_i}{M}$ ($M \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow 0$), d'évaluer ensuite l'élément de matrice sur chacun de ces intervalles et d'en déduire l'élément de matrice pour un intervalle fini. On a:

$$\mathcal{U}(x_f, t_f; x_i, t_i) = \langle x_f | \left(e^{-\frac{i\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x})} \right)^M | x_i \rangle \quad (4.2)$$

En y insérant $(M - 1)$ relations de fermeture sur la base des positions, il vient:

$$\mathcal{U}(x_f, t_f; x_i, t_i) = \int \prod_{k=1}^{M-1} dx_k \langle x_f | e^{-\frac{i\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}} | x_{M-1} \rangle \langle x_{M-1} | e^{-\frac{i\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}} | x_{M-2} \rangle \dots \langle x_1 | e^{-\frac{i\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}} | x_i \rangle \quad (4.3)$$

Le problème se réduit donc au calcul de l'élément de matrice infinitésimal. En y insérant une relation de fermeture sur la base des impulsions, on a:

$$\langle x_k | e^{-\frac{i\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x})} | x_{k-1} \rangle = \int dp_k^3 \langle x_k | p_k \rangle \langle p_k | e^{-\frac{i\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x})} | x_{k-1} \rangle \quad (4.4)$$

Lorsque l'hamiltonien du système a une forme simple (par exemple: $\mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + v(\hat{x})$), le calcul de l'élément de matrice est assez aisé. Par contre, lorsque celui-ci a une forme complexe (mélange de plusieurs opérateurs d'annihilation et de création) son application sur les états du système est un calcul très laborieux. Une façon de contourner le problème est de faire une approximation en remplaçant l'hamiltonien par sa forme normale. En première quantification, un opérateur est dit dans sa forme normale lorsque tous les opérateurs impulsion se retrouvent à gauche de tous les opérateurs position. En seconde quantification, l'opérateur est dit dans sa forme normale lorsque tous les opérateurs de création sont à gauche de tous les opérateurs d'annihilation. Dans sa forme normale, un opérateur $\hat{O}(\hat{p}, \hat{x})$ aura la représentation suivante: $: \hat{O} :$.

Quelque soit l'hamiltonien \mathcal{H} du système, la relation entre l'opérateur d'évolution et sa forme normale est [18]:

$$e^{-i\frac{\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x})} =: e^{-i\frac{\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x})} : - \left(\frac{\epsilon}{\hbar}\right)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-i\frac{\epsilon}{\hbar}\right)^n}{(n+2)!} \left[\mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x})^{n+2} - : \mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x})^{n+2} : \right] \quad (4.5)$$

En substituant l'opérateur d'évolution par sa forme normale, l'élément de matrice de l'opérateur évolution devient:

$$\begin{aligned} \langle x_k | e^{-\frac{i\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x})} | x_{k-1} \rangle &= \langle x_k | : e^{-\frac{i\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}(\hat{p}, \hat{x})} : | x_{k-1} \rangle \\ &= \int \frac{d^3 p_k}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{i p_k (x_k - x_{k-1})} e^{-i\frac{\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}(P_k, x_{k-1})} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \end{aligned} \quad (4.6)$$

$\mathcal{O}(\epsilon^2)$ est une correction de l'erreur due à l'approximation de l'opérateur évolution par sa forme normale.

Chapitre 4: Coefficient d'absorption d'un système Peierls avec un gap fluctuatif.

Regardons le cas particulier où l'hamiltonien du système est: $\mathcal{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{v}(x)$. L'élément de matrice de l'opérateur d'évolution ci-dessus devient:

$$\langle x_k | e^{-\frac{i\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}} | x_{k-1} \rangle = \int \frac{d^3 p_k}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{iP_k(x_k - x_{k-1})} e^{-i\frac{\epsilon}{\hbar} \frac{p_k^2}{2m} - i\frac{\epsilon}{\hbar} v(x_{k-1})} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (4.7)$$

En remarquant que cette intégrale sur les impulsions est une intégrale gaussienne, on a:

$$\langle x_k | e^{-\frac{i\epsilon}{\hbar} \mathcal{H}} | x_{k-1} \rangle = \left(\frac{m}{2\pi i \epsilon \hbar} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} \left(\frac{m}{2\epsilon} (x_k - x_{k-1})^2 - \epsilon v(x_{k-1}) \right)} \quad (4.8)$$

Dans la limite où M tend vers l'infini, l'élément de matrice de l'opérateur évolution devient:

$$\mathcal{U}(x_f, t_f; x_i, t_i) = \lim_{m \rightarrow \infty} \int \prod_{k=1}^{M-1} dx_k \left(\frac{m}{2\pi i \epsilon \hbar} \right)^{\frac{3}{2}M} e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon \sum_{k=1}^M \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \right)^2 - v(x_{k-1}) \right]} \quad (4.9)$$

Pour une notation plus simple, nous utilisons la substitution suivante: $\frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \Leftrightarrow \frac{dx}{dt}$.

En posant

$$\int_{(x_i, t_i)}^{(x_f, t_f)} D[x(t)] = \lim_{m \rightarrow \infty} \int \prod_{k=1}^{M-1} dx_k \left(\frac{m}{2\pi i \epsilon \hbar} \right)^{\frac{3}{2}M} \quad (4.10)$$

et

$$S[x(t)] = \int dt L[x(t)] \quad \text{avec} \quad L[x(t)] = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 - v(x(t)) \quad (4.11)$$

l'élément de matrice de l'opérateur d'évolution se met sous la forme d'une intégrale fonctionnelle:

$$\mathcal{U}(x_f, t_f; x_i, t_i) = \int_{(x, t)}^{(x, t)} D[x(t)] e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]} \quad (4.12)$$

où, $S[x(t)]$ est l'action, $L[x(t)]$ le Lagrangien du système et $D[x(t)]$ est la mesure d'intégration.

Après cette brève description de l'intégrale de chemin de Feynman, nous allons énoncer une formulation plus large de l'intégrale fonctionnelle en calculant la fonction de partition du système électrons-phonons que nous étudions.

4.1 b) Formulation en intégrale fonctionnelle de la fonction de partition

D'une façon générale, la fonction de partition d'un système s'exprime de la manière suivante:

$$\mathcal{Z} = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (4.13)$$

Dans cette expression, la trace est effectuée sur les états du système.

Le système que nous étudions faisant intervenir les électrons et les phonons, nous effectuerons la trace à la fois sur les états de phonons et sur les états d'électrons. L'expression de la fonction de partition est donc:

$$\mathcal{Z} = \text{Tr}_e \left[\text{Tr}_{ph} e^{-\beta \mathcal{H}} \right] \quad (4.14)$$

où:

Tr_e et Tr_{ph} représentent respectivement les traces sur les états d'électrons et de phonons.

Nous traiterons les degrés de liberté de vibration du réseau en première quantification et celle des électrons en deuxième quantification. Effectuons dans un premier temps la trace sur les états de phonons.

Le déplacement ϕ_l d'un atome situé au site l est décrit par l'opérateur $\hat{\phi}_l$ tel que $\hat{\phi}_l |\phi_l\rangle = \phi_l |\phi_l\rangle$. On représentera la base des états de phonons par l'ensemble $\{|\phi_{q_1}, \phi_{q_2}, \dots, \phi_{q_n}\rangle\}$ où $\phi_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{-iq l r_0} \phi_l$ est la transformée de Fourier de ϕ_l . La relation de fermeture dans cette base est:

$$\int \prod_q d\phi_q |\phi_{q_1}, \phi_{q_2}, \dots, \phi_{q_n}\rangle \langle \phi_{q_1}, \phi_{q_2}, \dots, \phi_{q_n}| = 1 \quad (4.15)$$

Sur cette base, on a:

$$\mathcal{Z}_{ph} = \text{Tr}_{ph} e^{-\beta \mathcal{H}} = \int \prod_q d\phi_q \langle \phi_{q_1}, \phi_{q_2}, \dots, \phi_{q_n} | e^{-\beta \mathcal{H}} | \phi_{q_1}, \phi_{q_2}, \dots, \phi_{q_n} \rangle \quad (4.16)$$

En faisant la substitution $\beta \hbar \rightarrow \tau_f - \tau_i$ ($\tau_{f,i}$ étant des temps imaginaires), on a:

$$\mathcal{Z}_{ph} = \int \prod_q d\phi_q \langle \phi_{q_1}, \phi_{q_2}, \dots, \phi_{q_n} | e^{-\left(\frac{\tau_f - \tau_i}{\hbar}\right) \mathcal{H}} | \phi_{q_1}, \phi_{q_2}, \dots, \phi_{q_n} \rangle \quad (4.17)$$

On peut voir que la fonction de partition s'exprime en termes des éléments de matrice diagonaux de l'opérateur d'évolution en temps imaginaire. Selon l'équation 4.1 on peut donc exprimer cette fonction de partition en terme d'intégrale fonctionnelle, mais cette fois-ci en temps imaginaire. Dès lors, les calculs s'effectuent exactement de la même façon que dans le cas du calcul de l'élément de matrice de l'opérateur d'évolution. Puisque nous traitons les phonons en première quantification et les électrons en deuxième quantification, l'hamiltonien 1.9 s'exprimera de la façon suivante:

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_q \left[\frac{M}{2} \left(\frac{d\hat{\phi}_q}{dt} \right)^2 + \frac{M}{2} \omega_q^2 \hat{\phi}_q^2 \right] + \sum_{qk\sigma} g_0(k, q) \hat{\phi}_q c_{k+q}^\dagger c_k \quad (4.18)$$

Avec:

$$g_0(k, q) = \frac{4i\lambda}{\sqrt{N}} \cos \left[\left(k - \frac{q}{2} \right) r_0 \right] \sin \left(\frac{q}{2} r_0 \right) \quad (4.19)$$

En utilisant l'expression de l'hamiltonien ci-dessus et la notation 4.10, l'intégration sur les états phononiques nous donne:

$$Z_{ph} = \int D(\phi(\tau)) e^{-\epsilon \int_0^\beta \left\{ \left(\frac{M}{2} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \phi_q(\tau) \right]^2 + \frac{M}{2} \omega_q^2 \phi_q^2(\tau) + \phi_q(\tau) \sum_k g_0(k, q) c_{k+q}^\dagger c_k \right) + \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k \right\}} \quad (4.20)$$

Nous avons mentionné plus haut que les calculs se feraient dans l'approximation statique. Dans cette approximation, on considère que les phonons sont très lents par rapport aux électrons pour des températures telles que $k_B T \gg \hbar \omega_{ph}$ où ω_{ph} désigne la fréquence des phonons. Ceci nous permet de négliger la variation de $\phi_q(\tau)$ dans le temps. D'où:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \phi_q(\tau) = 0 \quad (4.21)$$

La fonction de partition du système électrons-phonons devient alors:

$$Z = \text{Tr}_e \int D(\phi_q) e^{-\epsilon \beta \left\{ \left(\frac{M}{2} \omega_q^2 \phi_q^2 + \phi_q \sum_k g_0(k, q) c_{k+q}^\dagger c_k \right) + \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k \right\}} \quad (4.22)$$

Posons:

$$\mathcal{H}_o = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k \quad (4.23)$$

et,

$$\mathcal{H}_{e-ph} = \sum_q \phi_q \sum_k g_0(k, q) c_{k+q}^\dagger c_k \quad (4.24)$$

On a:

$$Z = \int D(\phi_q) e^{-\beta \frac{M}{2} \omega_q^2 \phi_q^2} \text{Tr}_e e^{-\beta(H_o + H_{e-ph})} \quad (4.25)$$

Etant donné que les opérateurs H_o et H_{e-ph} ne commutent pas, nous allons introduire dans l'expression ci-dessus, un opérateur d'ordonnance chronologique. L'opérateur d'ordonnance chronologique nous permet de traiter les opérateurs de création et d'annihilation comme si ceux-ci commutaient ou anti-commutaient. Ceci nous permet donc de faire le développement suivant:

$$\text{Tr}_e e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^\beta d\tau (H_o + H_{e-ph})} = \text{Tr}_e \left[T_\tau e^{\int_0^\beta d\tau H_o(\tau)} e^{\int_0^\beta d\tau H_{e-ph}(\tau)} \right] \quad (4.26)$$

Si nous posons maintenant,

$$Z_o^e = \text{Tr}_e e^{-\beta \mathcal{H}_o(\tau)} \quad (4.27)$$

alors:

$$\text{Tr}_e e^{-\int_0^\beta d\tau (H_o(\tau) + H_{e-ph}(\tau))} = Z_o^e \left\langle T_\tau e^{-\int_0^\beta d\tau H_{e-ph}(\tau)} \right\rangle \quad (4.28)$$

Nous avons posé $\hbar = 1$.

Pour calculer la valeur moyenne ci-dessus, faisons un développement en serie de Taylor de l'exponentielle. on a:

$$\left\langle T_\tau e^{-\int_0^\beta d\tau H_{e-ph}(\tau)} \right\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots d\tau_n \langle T_\tau H_{e-ph}(\tau_1) \dots H_{e-ph}(\tau_n) \rangle \quad (4.29)$$

Cette moyenne peut être vue comme une fonctionnelle génératrice des moments définis par:

$$\mathcal{M}_n = \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots d\tau_n \langle T_\tau H_{e-ph}(\tau_1) \dots H_{e-ph}(\tau_n) \rangle \quad (4.30)$$

Puisque le logarithme de la fonctionnelle génératrice des moments est égal à la fonctionnelle génératrice des cummulants définis par [17]:

$$\mathcal{Q}_j = \frac{(-1)^j}{j!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \langle T_\tau H_{e-ph}(\tau_1) \dots H_{e-ph}(\tau_n) \rangle_{\text{diagrammes connexes}}, \quad (4.31)$$

on peut donc récrire la fonction de partition sous la forme :

$$Z = \int D(\phi_q) e^{-\beta \sum_q \frac{M}{2} \omega_q^2 \phi_q^2} e^{\sum_{l=0}^{\infty} \mathcal{Q}_l} \quad (4.32)$$

Différentes approches sont utilisées pour évaluer ces cumulants, notamment le théorème de Wick et les diagrammes de Feynman [19] .

En nous limitant seulement au deux premiers cumulants non nuls, on obtient le développement de type Ginzburg-Landau de la fonction de partition que nous exprimons dans l'espace réel de la façon suivante:

$$Z = \int D \{ \Phi (x) \} e^{-\beta \mathcal{F} \{ \Phi(x) \}} \quad (4.33)$$

avec:

$$\mathcal{F} \{ \Phi (x) \} = \int_0^L \frac{dx}{\zeta_0} \left(a |\Phi (x)|^2 + b |\Phi (x)|^4 + c \left| \frac{d\Phi (x)}{dx} \right|^2 \right) \quad (4.34)$$

$\mathcal{F} \{ \Phi (x) \}$ est la fonctionnelle d'énergie libre du système [20] .

On a $t = T/T_c$ et $a = (t - 1)a'$

a', b et c sont des constantes positives et ζ_0 la longueur de corrélation du paramètre d'ordre qui est indépendante de la température.

$$\zeta_0 = (c/a')^{\frac{1}{2}} \quad (4.35)$$

En ne conservant que les phonons de vecteur d'onde autour de $2k_F$, on a ($q \rightarrow 0$):

$$\Phi (x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{iqx} 4 |\lambda| \phi (q + 2k_F) \quad (4.36)$$

$\Phi (x)$ est le paramètre d'ordre de la transition Peierls.

4.2 Fonction de Green d'un système Peierls avec gap fluctuatif.

4.2 a) Fonction de Green d'un système Peierls pour une configuration donnée du paramètre d'ordre.

Comme au chapitre précédent, nous allons calculer la fonction de Green à partir de l'équation du mouvement 3.27. Ecrivons l'hamiltonien (4.23 - 4.24) en terme du paramètre d'ordre 4.36 de la

transition Peierls.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{e-ph} \quad (4.37)$$

$$= \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \frac{i}{2} \sum_{kq} \left(\Phi_q \sin(kr_0) c_{k+\frac{\pi}{r_0}+q}^\dagger c_k - \Phi_q^* \sin(kr_0) c_k^\dagger c_{k+\frac{\pi}{r_0}+q} \right) \quad (4.38)$$

dans lequel on a encore choisi $|q| \approx 2k_F$ pour évaluer $g_0(k, q)$. Φ_q est la transformée de Fourier du paramètre d'ordre 4.36. Φ_q est proportionnel au déplacement moléculaire. L'indice σ a été volontairement omis. Nous en tiendrons compte dans les résultats finaux. Nous poserons par ailleurs, $r_0 = 1$ dans le but d'alléger les écritures.

Dans le but de calculer les commutateurs qui apparaissent dans l'équation du mouvement 3.27, décomposons l'hamiltonien 4.37 de la façon suivante :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + v \quad (4.39)$$

avec

$$\mathcal{H}_0 = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k \quad (4.40)$$

et

$$v = \frac{i}{2} \sum_{kq} \left(\Phi_q \sin(k) c_{k+\pi+q} c_k - \Phi_q^* \sin(k) c_k^\dagger c_{k+\pi+q} \right) \quad (4.41)$$

Le calcul des différents commutateurs nous donne :

$$[c_k(t), \mathcal{H}_0] = \varepsilon_k c_k(t) \quad (4.42)$$

et

$$[c_k(t), v] = -\frac{i}{2} \sum_q \left(\Phi_q \sin(k-q) c_{k-\pi-q} + \Phi_q^* \sin(k) c_{k+\pi+q} \right) \quad (4.43)$$

L'équation du mouvement 3.27 devient alors :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_r(k, k_0; t) = \hbar \delta(t) \delta_{k, k_0} + \varepsilon_k G_r(k, k_0; t) - \frac{i}{2} \sum_q (\Phi_q \sin(k - q) G_r(k - \pi - q, k_0; t) + \Phi_q^* \sin(k) G_r(k + \pi + q, k_0; t)) \quad (4.44)$$

En passant aux transformées de Fourier, l'équation ci-dessus prend la forme :

$$\hbar \omega G_r(k, k_0; \omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \delta_{k, k_0} + \varepsilon_k G_r(k, k_0; \omega) - \frac{i}{2} \sum_q (\Phi_q \sin(k - q) G_r(k - \pi - q, k_0; \omega) + \Phi_q^* \sin(k) G_r(k + \pi + q, k_0; \omega)) \quad (4.45)$$

Pour calculer les différentes fonctions de Green qui apparaissent dans l'équation ci-dessus, nous générons le système approximatif de trois équations (dans l'esprit d'une approximation perturbative comme l'ont fait Lee, Rice et Anderson) [21] . En posant dans celle-ci successivement : $k = k_0$; $k = k_0 + \pi + q$; $k = k_0 - \pi - q$, on a:

$$\begin{aligned} G_r(k, k; \omega) &= \frac{\hbar}{2\pi(\hbar\omega + \varepsilon_{k+\pi+q})} - \frac{i}{2(\hbar\omega + \varepsilon_{k+\pi+q})} \\ &\times \sum_q (\Phi_q \sin(k - q) G_r(k - \pi - q, k; \omega) + \Phi_q^* \sin(k) G_r(k + \pi + q, k; \omega)) \\ G_r(k + \pi + q, k; \omega) &= \frac{i}{2(\hbar\omega - \varepsilon_{k+\pi+q})} [\Phi_q \sin(k) + \Phi_{-q}^* \sin(k + q)] G_r(k, k; \omega) \\ G_r(k - \pi - q, k; \omega) &= \frac{i}{2(\hbar\omega - \varepsilon_{k-\pi-q})} [\Phi_{-q} \sin(k) + \Phi_q^* \sin(k - q)] G_r(k, k; \omega) \end{aligned} \quad (4.46)$$

Remarque : la procédure ci-dessus utilisée génère de nouvelles fonctions de Green telle que $G_r(k + 2\pi + 2q, k; \omega)$. Nous avons donc fait une approximation en posant : $G_r(k + 2\pi + 2q, k; \omega) = G_r(k, k; \omega)$.

L'approximation en 4.46 nous assure un traitement correct au deuxième ordre en Φ_q pour les fonctions de Green diagonales et pour la conductivité.

En injectant les deux dernières équations dans la première et sachant que $\Phi_q^* = \Phi_{-q}$ (car $\Phi(x)$ est

réel), on a la fonction de Green suivante :

$$G_r(k, k; \omega) = \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k) - \sum_q \frac{|\Phi_q|^2}{(\hbar\omega - \varepsilon_{k+q+\pi})}} \quad (4.47)$$

$(k+\pi + q)$ est un état intermédiaire. Nous avons utilisé $\sin^2(k)=1$, $\sin^2(k+q) \approx 1$ car, $k \rightarrow k_F$.

4.2 b) Théorie de Ginzburg-Landau appliquée à la transition de Peierls.

L'expression 4.47 représente la fonction de Green de l'électron pour une configuration donnée du paramètre d'ordre. Etant donné que nous nous intéressons à la fonction de Green pour un gap fluctuatif, il nous faut la moyenner sur toutes les configurations possibles du paramètre d'ordre. La théorie qui décrit assez bien, de façon qualitative, les effets des fluctuations dans les systèmes linéaires est celle de Ginzburg-Landau [22].

Utilisons un exemple pour donner une description succincte de la théorie.

Considérons une chaîne d'atomes selon l'axe des x . On peut caractériser l'état de cette chaîne par un paramètre d'ordre $\Phi(x)$. L'état le plus probable de cette chaîne est défini par la configuration du paramètre d'ordre qui minimise l'énergie libre $\mathcal{F}\{\Phi(x)\}$. Cette énergie libre est une fonctionnelle du paramètre d'ordre. La théorie de Ginzburg-Landau traite les fluctuations du paramètre d'ordre en tenant compte de toutes les configurations possibles de celui-ci avec un poids donné par le facteur de Boltzmann : $\exp[-\beta\mathcal{F}\{\Phi(x)\}]$. On peut exprimer plusieurs grandeurs à l'aide de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau. Considérons la fonctionnelle d'énergie libre que nous avons obtenue à la section (4.34) à savoir :

$$\mathcal{F}\{\Phi(x)\} = \int_0^L \frac{dx}{\zeta_0} \left(a |\Phi(x)|^2 + b |\Phi(x)|^4 + c \left| \frac{d\Phi(x)}{dx} \right|^2 \right) \quad (4.48)$$

Utilisant $\mathcal{F}\{\Phi(x)\}$ comme l'énergie associée à une configuration donnée du paramètre d'ordre, on a vu que la fonction de partition pour un ensemble canonique s'exprime par:

$$\mathcal{Z} = \int d\{\Phi(x)\} e^{-\beta\mathcal{F}\{\Phi(x)\}} \quad (4.49)$$

A l'aide de cette fonctionnelle, on peut aussi exprimer la valeur moyenne d'une observable. Comme exemple, donnons l'expression de la fonction de corrélation du paramètre d'ordre :

$$\langle \phi(x) \phi^*(o) \rangle = \frac{1}{Z} \int d\{\phi(x)\} e^{-\beta \mathcal{F}\{\phi(x)\}} \phi(x) \phi^*(o) \quad (4.50)$$

Enfin, dans cette théorie, nous pouvons exprimer la valeur de la fonction de Green moyennée sur toutes les configurations possibles du gap. En faite, nous ferons la moyenne sur le développement en série de Taylor de la fonction $G(k, k; \omega)$ et nous nous arrêterons au deuxième terme. On a (toujours dans l'esprit d'une théorie de perturbation au deuxième ordre) [21] :

$$G(k, k; \omega) = \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k)} + \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k)} \sum_q \frac{|\Phi_q|^2}{(\hbar\omega + \varepsilon_{k+q})} + \mathcal{O}(|\Phi_q|^2) \quad (4.51)$$

$$\overline{G}(k, k; \omega) = \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k)} + \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k)} \sum_q \frac{\langle |\Phi_q|^2 \rangle}{(\hbar\omega + \varepsilon_{k+q})} + \mathcal{O}(\langle |\Phi_q|^2 \rangle) \quad (4.52)$$

d'où :

$$\overline{G}(k, k; \omega) = \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k) - \sum_q \frac{\langle |\Phi_q|^2 \rangle}{(\hbar\omega + \varepsilon_{k+q})}} \quad (4.53)$$

4.2 c) Forme explicite de la fonction de Green.

Calculons la somme sur q qui apparait dans l'expression 4.53.

Sachant que $|\Phi_q|^2$ est une Lorentzienne par rapport à q , on pose :

$$\sum_q \langle |\Phi_q|^2 \rangle = \frac{\zeta^{-1}}{\pi} \int dq \frac{\langle \Phi^2 \rangle}{q^2 + \zeta^2} \quad (4.54)$$

ζ^{-1} : est l'inverse de la longueur de corrélation. C'est la plus grande distance sur laquelle le paramètre d'ordre est uniforme.

En substituant ω par $\omega - i\varepsilon$ dans l'équation 4.53 et en faisant l'approximation suivante :

$$\varepsilon_{k+q} = \varepsilon_k + \hbar V_F q, \text{ on a :}$$

$$\sum_q \frac{\langle |\Phi_q|^2 \rangle}{\hbar\omega + \varepsilon_{k+q}} = \frac{\zeta^{-1}}{\pi} \langle \Phi^2 \rangle \int dq \frac{1}{(q + i\zeta^{-1})(q - i\zeta^{-1})(\hbar\omega - i\hbar\varepsilon + \varepsilon_k \hbar V_F q)} \quad (4.55)$$

En utilisant le théorème des résidus pour calculer l'intégrale apparaissant dans l'équation ci-dessus, on a :

$$\sum_q \frac{\langle |\Phi_q|^2 \rangle}{\hbar\omega + \varepsilon_{k+q}} = \frac{\langle \Phi^2 \rangle}{\hbar\omega + \varepsilon_k - i\hbar\varepsilon + i\hbar V_F \zeta^{-1}} \quad (4.56)$$

D'ou, la fonction de Green avancée est:

$$\overline{G}_a(k, k; \omega) = \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar(\omega - i\varepsilon) - \varepsilon_k) - \frac{\langle \Phi^2 \rangle}{\hbar\omega + \varepsilon_k - i\hbar\varepsilon - i\hbar V_F \zeta^{-1}}} \quad (4.57)$$

Lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$ on a,

$$\overline{G}_a(k, k; \omega) = \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k) - \frac{\langle \Phi^2 \rangle}{\hbar\omega + \varepsilon_k - i\hbar V_F \zeta^{-1}}} \quad (4.58)$$

Par le même cheminement, on obtient la fonction de Green retardée suivante :

$$\overline{G}_r(k, k; \omega) = \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k) - \frac{\langle \Phi^2 \rangle}{\hbar\omega + \varepsilon_k + i\hbar V_F \zeta^{-1}}} \quad (4.59)$$

C'est le résultat de Lee, Rice et Anderson [21] .

Du système d'équations 4.46 on déduit la fonction de Green à $(k + \pi + q)$ moyennée sur toutes les configurations du paramètre d'ordre;

$$\overline{G}_a(k + \pi + q, k; \omega) = \frac{i \sin(k)}{(\hbar\omega - \varepsilon_{k+\pi+q})} \Phi_q \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k) - \frac{\langle \Phi^2 \rangle}{\hbar\omega + \varepsilon_k - i\hbar V_F \zeta^{-1}}} \quad (4.60)$$

En analysant cette dernière fonction de Green, deux points sont à noter :

On remarque en premier lieu que la valeur moyenne n'a pas été faite sur Φ_q au numérateur. Ceci est tout à fait normal dans la mesure où cette valeur moyenne est nulle. Il faut donc garder ce Φ_q "actif" jusqu'à une prochaine étape. Par contre, nous pouvons faire la valeur moyenne sur $|\Phi_q|^2$ au dénominateur, toujours dans un esprit de théorie perturbative et de phase indépendante (random phase approximation "RPA").

Le deuxième point que nous pouvons noter est la différence entre les dénominateurs de $\overline{G}_a(k, k; \omega)$ et $\overline{G}_a(k + \pi + q, k; \omega)$. Comme nous l'avons déjà mentionné, les pôles des fonctions de Green sont tous les mêmes dans la mesure où ceux-ci désignent les énergies propres du système; ce qui n'est pas le cas de celle ci-dessus. En effet, il y a un pôle en trop ($\frac{1}{(\hbar\omega - \varepsilon_{k+\pi+q})}$) dans la fonction de Green $\overline{G}_a(k + \pi + q, k; \omega)$. Pour avoir les bons pôles c'est à dire ceux de $\overline{G}_a(k, k; \omega)$, il faut utiliser un propagateur effectif pour l'état intermédiaire ($k + \pi + q$). Ce qui revient à faire l'approximation suivante: $\frac{1}{(\hbar\omega - \varepsilon_{k+\pi+q})} \longrightarrow \frac{1}{\hbar\omega + \varepsilon_k - i\hbar V_F \zeta^{-1}}$. On a donc un état de temps de vie fini venant du désordre. Ce qui est tout à fait normal car, les états d'ondes planes ($k + \pi + q$) sont perturbés par le désordre, ce qui implique un temps de vie. En faisant l'approximation ci-dessus, en plus d'avoir les bons pôles, on s'assure de retrouver la bonne fonction de Green à la limite du gap parfait ($\zeta^{-1} \longrightarrow 0$). On a finalement :

$$\overline{G}_a(k + \pi + q, k; \omega) = i \sin(k) \Phi_q \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k) (\hbar\omega + \varepsilon_k - i\hbar V_F \zeta^{-1}) - \langle \Phi^2 \rangle} \quad (4.61)$$

et,

$$\overline{G}_r(k + \pi + q, k; \omega) = i \sin(k) \Phi_q \frac{\hbar/2\pi}{(\hbar\omega - \varepsilon_k) (\hbar\omega + \varepsilon_k + i\hbar V_F \zeta^{-1}) - \langle \Phi^2 \rangle} \quad (4.62)$$

4.3 Densité spectrale et densité d'états

4.3 a) Densité spectrale.

Sachant que $\mathcal{A}(k, k; \omega) = -i [\overline{G}_a(k, k; \omega) - \overline{G}_r(k, k; \omega)]$, on a:

$$\mathcal{A}(k, k; \omega) = \frac{\hbar^2 V_F}{\pi} \frac{\zeta^{-1} \langle \Phi^2 \rangle}{[(\hbar\omega)^2 - \varepsilon_k^2 - \langle \Phi^2 \rangle]^2 + (\hbar V_F \zeta^{-1})^2 (\hbar\omega - \varepsilon_k)^2} \quad (4.63)$$

De même, nous avons :

$$\mathcal{A}(k + \pi + q, k; \omega) = \Phi_q \frac{\hbar^2 V_F}{\pi} \frac{\zeta^{-1} [\hbar\omega - \varepsilon_k]}{[(\hbar\omega)^2 - \varepsilon_k^2 - \langle \Phi^2 \rangle]^2 + (\hbar V_F \zeta^{-1})^2 (\hbar\omega - \varepsilon_k)^2} \quad (4.64)$$

Regardons maintenant la densité spectrale $\mathcal{A}(k, k; \omega)$.

L'analyse effectuée par Benoît Dumoulin [23] sur la densité spectrale ci-dessus, nous enseigne qu'à certaines températures, le système ne présente pas un véritable gap. En effet, en présence d'un véritable gap, la densité spectrale présente deux pics distincts de quasi-particules de part et d'autre du niveau de Fermi. Or, à mesure que la température diminue, le "pic" de quasi-particules s'élargit et semble vouloir se diviser en deux pics d'égale importance sans toutefois qu'ils soient totalement séparés. Benoît Dumoulin associe une telle structure à la présence d'un pseudo-gap.

4.3 b) Densité d'états.

En utilisant 4.63 et 3.10, on obtient la densité d'état ci-dessous :

$$\mathcal{D}(k, k; \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_k \frac{\hbar^2 V_F}{\pi} \frac{\zeta^{-1} \langle \Phi^2 \rangle}{[(\hbar\omega)^2 - \varepsilon_k^2 - \langle \Phi^2 \rangle]^2 + (\hbar V_F \zeta^{-1})^2 (\hbar\omega - \varepsilon_k)^2} \quad (4.65)$$

La figure (5) représente l'évolution de la densité d'états pour différentes températures. On note un aplatissement du pic lorsque la température augmente. Par ailleurs, on remarque le déplacement de la position du pic avec la température. Ce comportement se reflétant dans celui du coefficient d'absorption, nous le commenterons dans la section traitant du calcul de ce dernier.

Ceci étant, nous nous limiterons dans cette section, au calcul de la densité d'état dans la limite du gap parfait en faisant tendre la longueur de corrélation ζ vers l'infini ($\zeta \rightarrow \infty$).

Ecrivons l'expression 4.65 sous la forme suivante :

$$\mathcal{D}(k, k; \omega) = \sum_k \frac{\langle \Phi^2 \rangle}{\hbar V_F (\hbar\omega - \varepsilon_k)^2} \frac{\zeta^{-1}}{\frac{[(\hbar\omega)^2 - \varepsilon_k^2 - \langle \Phi^2 \rangle]^2}{(\hbar\omega - \varepsilon_k)^2 (\hbar V_F)^2} + (\zeta^{-1})^2} \quad (4.66)$$

En remplaçant la somme sur k par une intégrale, dans la limite où ζ^{-1} tend vers zéro, la densité d'état devient :

$$\mathcal{D}(k, k; \omega) = \frac{L}{2\pi \hbar V_F} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{\langle \Phi^2 \rangle}{(\hbar\omega - \varepsilon_k)} \delta \left\{ \frac{((\hbar\omega)^2 - \varepsilon_k^2) - \langle \Phi^2 \rangle}{(\hbar\omega - \varepsilon_k)(\hbar V_F)} \right\} \quad (4.67)$$

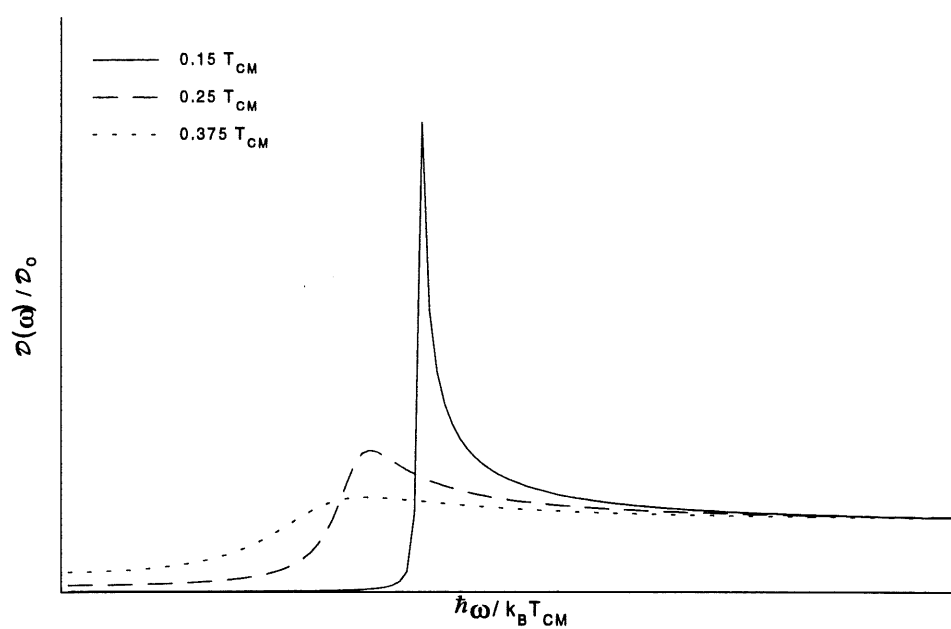


Figure 5 : Densité d'états en régime fluctuatif pour différentes températures.

Le calcul de l'intégrale ci-dessus avec l'énergie ε_k linéarisée ($\varepsilon_k = \hbar V_F(|k| - k_F)$), nous donne :

$$\mathcal{D}(k, k; \omega) = \frac{2L}{\pi \hbar V_F} \frac{\hbar \omega}{\sqrt{(\hbar \omega)^2 - \langle \Phi^2 \rangle}} \quad (4.68)$$

On retrouve ainsi la densité d'état 3.45 du système avec un gap parfait. Notons qu'à la limite du gap parfait on a, $\langle \Phi^2 \rangle = (\Delta)^2$.

4.4 Coefficient d'absorption d'un système Peierls avec un gap fluctuatif.

Rappelons l'expression 3.51 du coefficient d'absorption à savoir :

$$\alpha(\omega) = \mathcal{K} \sum_{k_1 k_2} \frac{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)}{\Omega \omega} \sum_{k_1 k_2} \sin(k_1)^2 \sin(k_2) \int d\omega_1 g_{\zeta}(k_1, k_2; \omega_1) g_{\zeta}^*(k_2, k_1; \omega + \omega_1) e^{\beta \hbar \omega_1}$$

Explicitons l'expression ci-dessus en utilisant les trois fonctions de Green apparaissant dans l'équation du mouvement (4.45).

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) = & \mathcal{K} \frac{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)}{\Omega \omega} \left\{ e^{\beta \hbar \omega_1} \sum_k \sin(k)^2 \int d\omega_1 g_{\zeta}(k, k; \omega_1) g_{\zeta}^*(k, k; \omega + \omega_1) \right. \\ & + e^{\beta \hbar \omega_1} \sum_{kq} [\sin(k) \sin(k + \pi + q) \\ & \times \int d\omega_1 g_{\zeta}(k + \pi + q, k; \omega_1) g_{\zeta}^*(k + \pi + q, k; \omega + \omega_1)] \\ & + e^{\beta \hbar \omega_1} \sum_{kq} [\sin(k) \sin(k - \pi - q) \\ & \times \int d\omega_1 g_{\zeta}(k - \pi - q, k; \omega_1) g_{\zeta}^*(k - \pi - q, k; \omega + \omega_1)] \left. \right\} \quad (4.69) \end{aligned}$$

En faisant l'approximation; $\sin(k \pm q) = \sin k$, la somme ci-dessus se ramène à deux termes :

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) = & \mathcal{K} \frac{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)}{\Omega \omega} \left\{ \sum_k \sin(k)^2 \int d\omega_1 g_{\zeta}(k, k; \omega_1) g_{\zeta}^*(k, k; \omega + \omega_1) e^{\beta \hbar \omega_1} \right. \\ & \left. - \sum_{kq} \sin(k)^2 \int d\omega_1 g_{\zeta}(k + \pi + q, k; \omega_1) g_{\zeta}^*(k + \pi + q, k; \omega + \omega_1) e^{\beta \hbar \omega_1} \right\} \quad (4.70) \end{aligned}$$

Le signe négatif du deuxième terme provient de l'identité $\sin(k \pm q) = \sin k$.

On peut maintenant moyenner sur le désordre persistant en (4.60) et (4.64).

En utilisant les relations (3.1.5) et (4.2.14), on obtient après de longs calculs :

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) = & \mathcal{K} \frac{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)}{\Omega\omega} \int d\omega_1 \frac{(\hbar/2\pi)^2}{(1 + e^{\beta\hbar\omega_1})(e^{\beta\hbar\omega} + e^{-\beta\hbar\omega_1})} (\hbar V_F \zeta^{-1})^2 \langle \Phi^2 \rangle \\ & \times \frac{L}{\pi \hbar V_F} \int d\varepsilon_k \left\{ \frac{\langle \Phi^2 \rangle - (\hbar\omega_1 - \varepsilon_k)(\hbar(\omega + \omega_1) - \varepsilon_k)}{\left\{ [(\hbar\omega_1)^2 - \varepsilon_k^2 - \langle \Phi^2 \rangle]^2 + (\hbar V_F \zeta^{-1})^2 (\hbar\omega - \varepsilon_k)^2 \right\}} \right. \\ & \left. \times \frac{1}{\left\{ [(\hbar(\omega + \omega_1))^2 - \varepsilon_k^2 - \langle \Phi^2 \rangle]^2 + (\hbar V_F \zeta^{-1})^2 (\hbar(\omega + \omega_1) - \varepsilon_k)^2 \right\}} \right\} \end{aligned} \quad (4.71)$$

Comme mentionné à l'introduction de ce chapitre, la résolution analytique de l'expression ci-dessus est très ardue. Nous en avons donc fait un traitement numérique en utilisant les valeurs de Scalapino et al pour les ζ^{-1} et $\langle \Phi^2 \rangle$ [20]. Au cours de cette simulation, nous nous sommes intéressés au comportement du coefficient d'absorption en régime fluctuatif à différentes températures (fig 6). A très basse température ($T < .25T_{CM}$), on observe un comportement physique du coefficient d'absorption similaire à celui du KCP(Br) (figure 7) (principalement la courbe à 200 K). En effet, on note une absorption en-dessous du gap et un élargissement du pic lorsque la température augmente. Remarquons d'ores et déjà qu'on retrouve ce comportement dans la densité d'états conjointe (2.26). Ces comportements pourraient s'expliquer par les fluctuations du gap. Le régime fluctuatif est un état où cohabitent l'état semiconducteur parfait (avec un gap bien défini), l'état semiconducteur avec un gap plus ou moins bien défini, et l'état métallique dans lequel il n'y a plus de gap. L'absorption en régime fluctuatif est donc la combinaison des contributions interbandes et intra-bandes. Par ailleurs, en régime fluctuatif l'inverse de la longueur de corrélation (ζ^{-1} , qui mesure la largeur du pic) augmente lorsque la température croît. Ceci explique donc l'applatissage du pic lorsque la température augmente. Pour les températures au-dessus de $.25T_{CM}$, on note une très forte absorption en dessous du gap. Nous croyons que la méthode perturbative utilisée introduit trop d'états dans le gap. Ceci est visible si on compare notre courbe à $T = .25T_{CM}$ avec celle du KCP à 293 K, les deux courbes étant dans des conditions de température similaires. Ceci est aussi corroboré

Conclusion

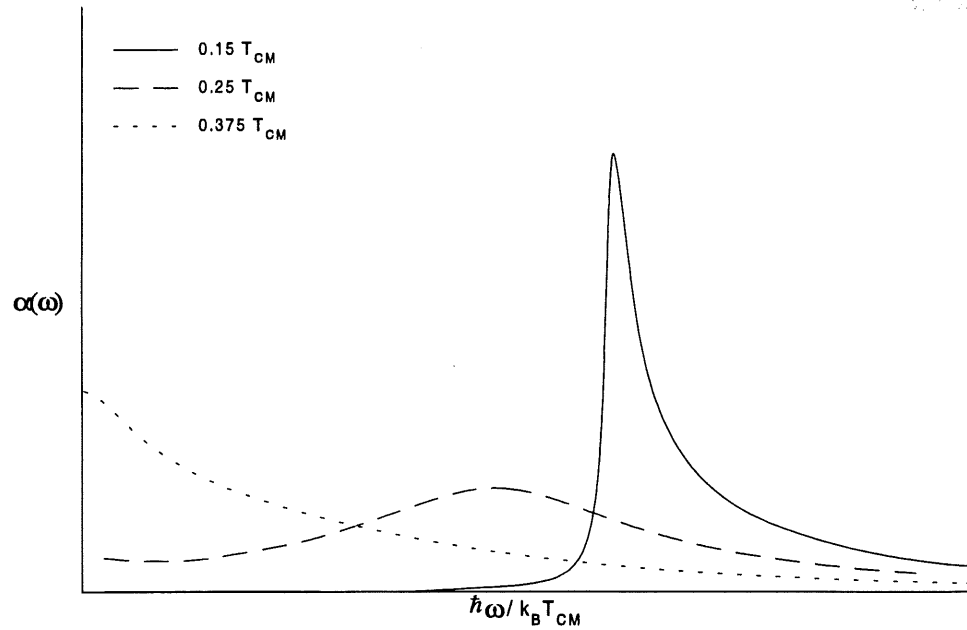


Figure 6 : Coefficient d'absorption en régime fluctuatif pour différentes températures

par le calcul exact [24] en présence de désordre. Elle ne donne donc pas une bonne description des fluctuations pour les grandes températures. A la figure 6 nous observons un déplacement du pic d'absorption avec la température. La position du pic est définie par l'amplitude des fluctuations qui varie en fonction de la température [20]. Le déplacement observé est donc normal. Celui-ci n'est pas observable dans le KCP(Br) car les fluctuations y sont gelées à partir de $T=150$ à $200K$.

Conclusion

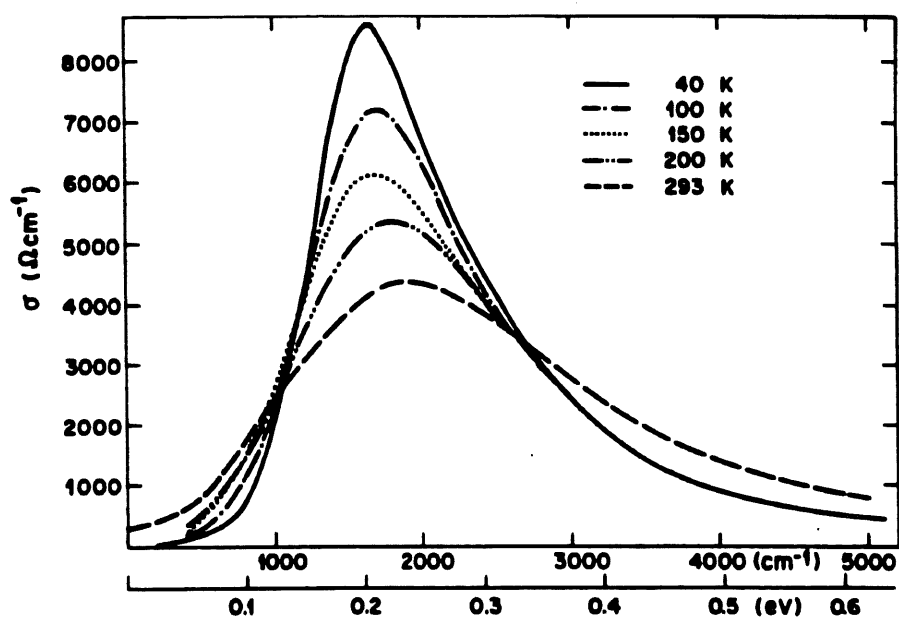


Figure 7 : Courbe expérimentale de la conductivité électrique du KCP(Br) à différentes températures entre 40 et 300 K. Cette figure est tirée de l'article de D. B. Tanner (Optical Properties of One-Dimensional Systems) dans "extended linear chain compounds", volume 2, Plenum Press (1982), P. 217.

Conclusion

Nous avons au cours de ce travail, calculé le coefficient d'absorption d'un composé quasi-unidimensionnel présentant une transition de Peierls, ceci en régime fluctuatif. Pour cela, nous avons reformulé la formule de Kubo pour la conductivité en termes des fonctions de Green de Zubarev. La simulation numérique du coefficient d'absorption obtenu nous a montré une absorption au-dessous du gap et un aplatissement du pic du spectre d'absorption lorsque la température augmente. Ce comportement a été observé dans le KCP(Br). Cependant, nous avons noté une très forte absorption en dessous du gap pour des températures au-dessus de $.25K_B T_{CM}$. Nous croyons que ceci est dû à la méthode perturbative utilisée qui introduit trop d'états dans le gap. Elle ne donnerait donc pas une bonne description du coefficient d'absorption en régime fluctuatif pour les grandes températures. Nous référons les lecteurs à une méthode exacte développée par Kihong et al [24] .

Annexe I

Calcul de la densité d'état d'une chaîne dimérisée.

En fonction de la densité spectrale, la densité d'état s'exprime par :

$$D(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_k A(k, k, \omega) \quad (I.1)$$

Dans la limite où ε tend vers zéro par les valeurs positives, d'après (3.41), nous avons :

$$D(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_k \left\{ \left[1 + \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)}} \right] \delta \left(\hbar\omega - \sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)} \right) \right. \quad (I.2)$$

$$\left. + \left[1 - \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)}} \right] \delta \left(\hbar\omega + \sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)} \right) \right\} \quad (I.3)$$

Appelons A le premier terme de la somme et B le deuxième terme. En passant d'une somme à une intégrale sur k et ensuite à une intégrale sur les énergies, on a :

$$A = \frac{1}{\hbar} \frac{\hbar}{2} \frac{L}{2\pi} \frac{2}{\hbar V_F} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon_k \left[1 + \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\varepsilon_k^2 - \xi^2(k)}} \right] \delta \left(\hbar\omega - \sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)} \right) \quad (I.4)$$

utilisons l'identité :

$$\delta(g(\varepsilon_k)) = \sum_j \frac{1}{|g'(\varepsilon_k)|} \delta(\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)) \quad (I.5)$$

Ici nous avons :

$$(g(\varepsilon_k)) = \hbar\omega - \sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)} \quad (I.6)$$

Les ε_{k_j} qui sont les zéros de la fonction $g(\varepsilon_k)$ sont :

$$\varepsilon_{k+}^2 = \sqrt{(\hbar\omega)^2 - \xi^2(k)} \text{ et } \varepsilon_{k-}^2 = \sqrt{(\hbar\omega)^2 - \xi^2(k)} \quad (I.7)$$

Bibliographie

$g'(\varepsilon_k)$ qui est la dérivée de $g(\varepsilon_k)$ s'exprime par :

$$g'(\varepsilon_k) = \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \xi^2(k)}} \quad (\text{I.8})$$

Cette dérivée évaluée en ε_{k+} et ε_{k-} nous donne:

$$g'(\varepsilon_{k+}) = \frac{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - \xi^2(k)}}{\hbar\omega} \text{ et } g'(\varepsilon_{k-}) = \frac{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - \xi^2(k)}}{\hbar\omega} \quad (\text{I.9})$$

L'équation I.4 devient alors:

$$\begin{aligned} A &= \frac{L}{2\pi\hbar V_F} \frac{\hbar\omega}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - \xi^2(k)}} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon_k \left[1 + \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\varepsilon_k^2 - \xi^2(k)}} \right] [\delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+}) + \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-})] \\ A &= \frac{L}{2\pi\hbar V_F} \frac{\hbar\omega}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - \xi^2(k)}} \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

Le calcul du deuxième terme de la somme I.2 se fait exactement de la même manière et on obtient:

$$B = \frac{L}{2\pi\hbar V_F} \frac{\hbar\omega}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - \xi^2(k)}} \quad (\text{I.11})$$

La densité d'état de la chaîne dimérisée est donc:

$$D(\hbar\omega) = \frac{2L}{\pi\hbar V_F} \frac{\hbar\omega}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - \xi^2(k)}} \quad (\text{I.12})$$

Pour la chaîne parfaitement dimérisée, on peut considérer $\xi(k)$ indépendant de k . On pose alors:

„ $\zeta(k) = \Delta$. On a enfin:

$$D(\hbar\omega) = \frac{2L}{\pi\hbar V_F} \frac{\hbar\omega}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - (\Delta)^2}} \quad (\text{I.13})$$

Bibliographie

- [1] C. Weisbuch and B. Vinter, Quantum Semiconductor Structures (Academi, Boston, 1991), chap. 6.
- [2] J. Lefebvre, J. Beerens, C. Bourbonnais, L. G. Caron, C. Lenoir, and P. Batail, Phys. Rev. Lett. **72**, 3417 (1994).
- [3] Jérôme, D., Müller, W., and Weger, M., J. Phys. (Paris) Lett. **35**, L-77 (1974).
- [4] P. Brüesch, S. Strässler, and H. R. Zeller, Phys. Rev. B **12**, 219 (1975).
- [5] G. Leising, Phys. Rev. B **38**, 10 313 (1988).
- [6] F. H. Long, S. P. Love, B. I. Swanson, and R. H. McKenzie, Phys. Rev. Lett. **71**, 762 (1993)
- [7] C. Bourbonnais et L. G. Caron, Int. Jour. Modern Phys. B **5**, 1033 (1991)
- [8] D. Baeriswyl, D. K. Campbell et S. Mazumdar, dans Conjugated Conducting Polymers, H. G. Kiess (éd), Springer-Verlag (1992), P 20-21.
- [9] D. Jérôme and H. J. Schulz Adv. Phys. **31** 299-490 (1982)
- [10] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloé, Mécanique Quantique, Hermann éd, 1977 P. 747-750
- [11] D. Vanderbilt and E. J. Mele, Phys. Rev. B
- [12] P. M. Grant and I. P. Batra, Solid State. Commun. **29**, 225 (1978).
- [13] J. Callaway, Quantum Theory of the Solid State , Academic Press (1991), page 501.
- [14] J. Callaway, Quantum Theory of the Solid State, Academic Press (1991) page 505.
- [15] Bourbonnais Claude, note de cours de physique statistique Hiver 95 Département de Physique Université de Sherbrooke.
- [16] D. N. Zubarev, Soviet. Phys. USP **3** 320 (1960).
- [17] John. W. Negele and Henri Orland, Quantum Many-Particle System, Addison-Wesley (1988).
- [18] Gerald. D. Mahan, Many-Particle Physics, second edition, Plenum Press (1990).
- [19] R. Feynman, Functional Integration and Quantum Mechanics, McGraw-Hill (1962).
- [20] D. J. Scalapino, M. Sears and R. A. Ferrell, Phys. Rev. B. **6**, 3409 (1972).
- [21] P. A. Lee, T. M. Rice, and P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **31**, 462 (1973).
- [22] W. Dieterich, Advances in Physics, 1976, vol. 25, No. 6, p 615-655.
- [23] B. Dumoulin, mémoire # 111-955, présenté à l' Université de Sherbrooke, Canada (1995).
- [24] Kihong Kim, Ross H. McKenzie, and John W. Wilkins, Phys. Rev. Lett. **71**, 4015 (1993).